# I. Über die Verbindungen des Selens mit Chlor und Brom. II. Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem und siedendem Jod.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

**Rudolf Hanslian**

aus **Johrensdorf.**

---

**Weida i. Th.**
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

**Beckmann** und **Hantzsch.**

**Leipzig,** den 3. Juni 1910.

**Der Procancellar.**

Rohn.

Dem Andenken meiner Mutter.

Nachstehende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

**Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,**

der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, für sein mir stets in reichstem Maße bewiesenes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu weiterem Danke bin ich auch

**Herrn Privatdozent Dr. A. Sieverts**

für das meiner Arbeit jederzeit entgegengebrachte Interesse verpflichtet.

# Inhaltsangabe.


Seite

**I. Über die Verbindungen des Selens mit Chlor und Brom.**

Einleitung . . . . . 11
Selenverbindungen mit Chlor . . . . . 13
Selenverbindungen mit Brom . . . . . 26
Zusammenfassung . . . . . 28

**II. Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem und siedendem Jod.**

Einleitung . . . . . 33
Zur Ausführung der Bestimmungen . . . . . 34
Zinn in Jod . . . . . 39
Antimon in Jod . . . . . 43
Arsen in Jod . . . . . 44
Quecksilber in Jod . . . . . 45
Wismut in Jod . . . . . 46
Organische Verbindungen in Jod . . . . . 47
Übersicht und Vergleichstabelle der experimentell gefundenen Konstanten und ihre Bestätigung durch theoretische Ableitungen . . . . . 49
Aluminium in Jod . . . . . 52
Eisen in Jod . . . . . 53
Schwefel in Jod . . . . . 55
Selen in Jod . . . . . 57
a) Versuche in Anthrachinon . . . . . 61
b) Versuche in Diphenyl . . . . . 64
c) Versuche in Schwefelkohlenstoff . . . . . 68
d) Versuche mit Schmelzgemischen . . . . . 72
Tellur in Jod . . . . . 75

Seite

Phosphor in Jod . . . . . 83
Phosphonium- und Ammoniumjodid in Jod . . . . . 85
Kalium, Rubidium und Caesium in Jod . . . . . 86
Natrium und Lithium in Jod . . . . . 91
In Jod unlösliche Elemente . . . . . 93
Zusammenfassung . . . . . 94
Anhang: Bestimmung der molekularen Gefrierpunktsdepression von Quecksilberjodid . . . . . 100

# I. Über die Verbindungen des Selens mit Chlor und Brom.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535715_0050

## Einleitung.

Die Untersuchung über Verbindungen des Schwefels mit Chlor, die Beckmann in Gemeinschaft mit Klopfer kürzlich ausgeführt hat,[1]) veranlaßte ergänzende Versuche über die Selenverbindungen. Gegen die Annahme eines Schwefeldichlorids $SCl_2$, dessen Existenz in jener Arbeit nachgewiesen wurde, machte sich der Widerspruch geltend, daß bei dem nahe verwandten Selen eine entsprechende Verbindung $SeCl_2$ nicht bekannt sei, während den Schwefelchloriden $S_2Cl_2$ und $SCl_4$ die Selenchloride $Se_2Cl_2$ und $SeCl_4$ zur Seite gestellt werden könnten. Dieser Analogieforderung gegenüber betont schon früher A. v. Bartal[2]) die weitgehende Verschiedenheit in der Beständigkeit der Schwefel- und Selenverbindungen. Aus diesen Gründen erschien eine Revision der Selenverbindungen wünschenswert.

Selenmonochlorid oder Selenchlorür $Se_2Cl_2$ ist zuerst von Berzelius[3]) durch Einwirkung von Chlor auf überschüssiges Selen als dunkelbraune Flüssigkeit mit scharfem Geruch erhalten worden. Wie Ramsay[4]) fand, beginnt es bei 130° zu destillieren, erleidet aber dabei Zersetzung in Selen und Tetrachlorid $SeCl_4$. Aus Bestimmungen der Dampfdichte glaubte Chabrié[5]) folgern zu dürfen, daß es der Formel $Se_2Cl_2$ ent-

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **65**, 289 (1909).
[2]) Chem.-Ztg. **31**, 347 (1907).
[3]) Traité de Chim. Edit. franç. 1830.
[4]) Bull. Soc. Chim. [3] **3**, 783 (1890).
[5]) Bull. Soc. Chim. [3] **3**, 245, 677; **4**, 178 (1890).

spreche und bei 360° noch beständig sei. Auch Selentetrachlorid $SeCl_4$ wurde zuerst von Berzelius dargestellt, indem er Chlor im Überschuß auf Selen einwirken ließ. Er erhielt schöne weiße Kristalle, die sich nach Chabrié im Chlorstrom unzersetzt sublimieren lassen. Gleichwohl deutet die Dampfdichte auf eine Zersetzung, die Clausnitzer[1]) und Chabrié auf eine Veränderung, entsprechend der Gleichung $2\,SeCl_4 = Se_2Cl_2 + 3\,Cl_2$, zurückführen, Evans und Ramsay[2]) dagegen auf eine Spaltung in Chlor und freies Selen.

Den Chlorverbindungen stellen sich Bromverbindungen von analoger Zusammensetzung zur Seite.

---

[1]) Ann. d. Chem. **196**, 265 (1879).
[2]) a. a. O.

## Darstellung von Selenmonochlorid und Selentetrachlorid.

In einem U-Rohr, dessen mittlerer Teil erweitert war, ließ man unter Abkühlen mit Alkoholkohlensäuremischung die theoretisch berechnete, genau gewogene Menge Chlor über granuliertem, metallischen Selen sich kondensieren. Um dem Chlor einen gleichmäßig allmählichen Angriff zu ermöglichen, wurde das Selen nicht als Pulver, sondern als Perlen (Kahlbaum) angewandt. Die zugeschmolzenen Vorlagen wurden langsam auf Zimmertemperatur gebracht und darauf vorsichtig im Wasserbade auf 100° erhitzt. Man erhielt so das Monochlorid als eine klare, rotbraune Flüssigkeit, wohingegen das Tetrachlorid Spuren von unzersetztem Selen aufwies, das von fester Substanz eingeschlossen der Reaktion entzogen war. Um letzteres als einwandfreies und völlig trockenes Präparat zu erhalten, wurde es einer Sublimation in der Chloratmosphäre nach Angaben von Chabrié[1]) folgendermaßen unterworfen:

Man bringt die Substanz in die untere Hälfte einer beiderseits ausgezogenen Röhre, leitet, um Luft und Feuchtigkeit zu verdrängen, Chlor hindurch, schmilzt zu und erhitzt die Substanz auf 170—180°, bis alles Tetrachlorid ohne zu schmelzen in den kälteren Teil des Rohres aufsublimiert ist. Das so gewonnene rein weiße, schön kristallinische Präparat wird zum Schutze vor Feuchtigkeit möglichst schnell in trockene Reagenzgläser eingeschmolzen.

---

[1]) Bull. d. Soc. Chim. 1889, II.

Es ist hier noch zu bemerken, daß auch bei Luftzutritt das Tetrachlorid im Reagenzrohr ohne sichtbare Veränderung sublimierte.

**Versuche, das Selenchlorür durch fraktionierte Destillation zu reinigen.**

Wie schon oben erwähnt, fanden Evans und Ramsay, daß Selenchlorür beim Destillationsversuche unter gewöhnlichem Druck in Tetrachlorid und Selen nach der Gleichung $2\,Se_2Cl_2 = 3\,Se + SeCl_4$ zersetzt wird. Sie berichten darüber: „Das Sieden begann bei 145°, während der Destillation stieg die Temperatur allmählich auf 175°. Der verbleibende Rückstand war fest und bestand im wesentlichen aus Selen und geringeren Mengen Monochlorid.“ Nachdem es beim Schwefel gelungen war, durch Anwendung einer elektrischen Heizspirale im Vakuum Überhitzungen zu vermeiden, und so das Schwefeldichlorid $SCl_2$ vor erheblicher Dissoziation zu bewahren, wurden unter gleichen Bedingungen Fraktionierversuche mit Selenchlorür angestellt. Es wurde bei einem Druck von 2,8 mm gearbeitet. Die Flüssigkeit siedete gleichmäßig ohne heftiges Stoßen. Bei 73° gingen die ersten rotbraunen Tropfen über, bei 80° wurde die Destillation unterbrochen. Es zeigte sich, daß auch unter diesen Bedingungen eine weitgehende Zersetzung stattgefunden hatte. Im Rückstand hinterblieben größere Mengen metallischen Selens und etwas Monochlorid; das Destillationsprodukt war ein ungleichmäßiges Gemisch von Flüssigkeit und fester Substanz. Die Abscheidungen im Destillat gingen auch beim Erwärmen keine Vereinigung mit der Flüssigkeit ein. Auch bei Wiederholungen gelang es nicht, die Zersetzung auszuschließen.

Bei diesem Versuche zeigt sich also eine auffallende Verschiedenheit des Verhaltens von Schwefelchlorür und Selenchlorür. Während Schwefelchlorür $S_2Cl_2$ unter gewöhnlichem

Druck bei 137—138° fast unverändert übergeht, verträgt Selenchlorür selbst vorsichtiges Destillieren im Vakuum nicht. Die feste Abscheidung in den Destillaten ist schon von Evans und Ramsay mit Schwefelkohlenstoff von dem darin löslichen flüssigen Produkt abgetrennt und als Selentetrachlorid erkannt worden. Die Entstehung dieses Produktes zeigt wiederum ein auffälliges Abweichen des Selens vom Schwefel, da das Schwefeltetrachlorid eine höchst unbeständige Substanz ist, die nur in festem Zustande rein dargestellt worden ist und in offenem Gefäße bei —30° bis —20° unter Zersetzung schmilzt. Für das Entstehen eines Selendichlorides machte sich nicht das geringste Anzeichen bemerkbar.

**Direkte Versuche zur Darstellung eines Selendichlorides der Zusammensetzung $SeCl_2$.**

Um Selendichlorid zu erhalten, wurde der Versuch gemacht, in der oben angegebenen Weise Selen mit flüssigem Chlor im Verhältnis der Formel zusammenzubringen. Dabei entstand kein gleichmäßiges Produkt, sondern eine rotbraune, dickliche Flüssigkeit mit einem flockigen, gelbbraunen Bodensatz. Weder durch tagelanges Stehen, noch durch Erhitzen auf dem Wasserbade und darauffolgendes Erkalten ließ sich ein homogenes Präparat herstellen.

Die Destillation mit elektrischer Heizspirale im Vakuum hatte ein analoges Ergebnis wie bei den früheren Versuchen und führte ebenfalls nicht zur Isolierung eines Selendichlorides.

**Versuche**
**zur Isolierung von Selendichlorid durch Zentrifugieren.**

Da es Beckmann und Klopfer bei den Schwefelchlorverbindungen gelungen war, Schwefeldichlorid wie auch Tetrachlorid durch Abzentrifugieren in festem Zustande zu gewinnen,

erschien es naheliegend, die in dem Selenchlorgemisch der Zusammensetzung $SeCl_2$ entstehenden Abscheidungen in gleicher Weise zu isolieren. Da aber hier die feste Substanz auch bei gewöhnlicher Temperatur bestehen blieb, wurde sie durch Filtrieren an der Saugpumpe im Büchnertrichter abgetrennt. Das Filtrat, sowie der feste, aus gelben Klümpchen bestehende Rückstand wurden behufs späterer Analyse sofort in Glasröhren eingeschmolzen.

**Analyse der Selenchlorverbindungen.**

Bei der gravimetrischen Trennung und Bestimmung empfand man das Zeitraubende der früheren Methoden als störend.

Die ersten Versuche wurden in Übereinstimmung mit der Analyse der Schwefelchlorverbindungen nach Carius durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure bei 170° in Gegenwart von Silbernitrat im Bombenrohr ausgeführt. Das abgeschiedene Chlorsilber erschien bräunlich und hatte ein zu hohes Gewicht. Zur Entfernung etwaiger Selensilberverbindungen wurde es mit heißer verdünnter Salpetersäure behandelt. Die Abscheidung des Selens aus dem Filtrat, worin es als selenige und Selensäure anzunehmen war, geschah durch Eindampfen mit Salzsäure unter Zusatz von schwefliger Säure. Da dieses Reduktionsmittel eine verhältnismäßig lange Zeit bis zur völligen Ausfällung des Selens verlangt, zog man die Anwendung von Hydrazinsulfat[1]) in schwach salzsaurer Lösung vor. Probeversuche mit Selensäure lieferten durchaus befriedigende Resultate.

Weit bequemer lassen sich aber Chlorür und Tetrachlorid auf Grund der folgenden von Berzelius aufgefundenen Umsetzungen mit Wasser analysieren.

I. Chlorür $2\,Se_2Cl_2 + 2\,H_2O = SeO_2 + 3\,Se + 4\,HCl$

II. Tetrachlorid $SeCl_4 + 2\,H_2O = SeO_2 + 4\,HCl$.

[1]) Jannasch und Müller, Berl. Ber. 1898, **31**, II, S. 2393.

Diese Umsetzungen sind bereits von Berzelius als quantitativ erkannt und zu Analysen benutzt worden,[1]) indem er beispielsweise bei der Chlorürzersetzung das abgeschiedene Selen abfiltrierte, das Chlor als AgCl fällte, das in Lösung befindliche Selen mit Ammonsulfit und Salzsäure reduzierte und schließlich mit dem ersten Selen vereinte.

Die Bestimmungsmethode wurde nun folgendermaßen abgeändert: Ein einseitig geschlossenes Wägegläschen, in dem sich Selenchlorür resp. Selentetrachlorid befindet, und mehrere Kubikzentimeter Wasser werden in ein Bombenrohr eingeschlossen. Nach dem Zuschmelzen der Bombe läßt man durch langsames Mischen die Substanz mit dem Wasser reagieren. Es hat sich gezeigt, daß zur vollkommenen Abscheidung des amorphen Selens aus Chlorür Erwärmen im Wasserbade ratsam ist. Nach Ausspülen des Rohrinhalts in ein Becherglas wird mit Hydrazinsulfat in der Hitze, jedoch ohne zu kochen, reduziert, und das Selen auf einen Goochtiegel abfiltriert. Von der völligen Ausfällung kann man sich durch Zusatz von etwas Hydrazinsulfat zum Filtrat überzeugen. Nach Auswaschen mit Wasser und absolutem Alkohol wird das Selen bei 110° getrocknet und gewogen. Im Filtrat kann man das Chlor mit salpetersaurem Silber auch ohne Zugabe von Salpetersäure ausfällen. Eine Reduktion von Silber ist bei Vermeidung von allzuviel Hydrazinsulfat und eines großen Überschusses von Silbernitrat nicht zu befürchten. Eventuell könnte dasselbe durch Kochen des Chlorsilbers mit Salpetersäure entfernt werden.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1,2554 g $Se_2Cl_2$ gaben | 0,8599 g Se | und | 0,3821 g Cl |
| Berechnet: | 0,8672 g Se | „ | 0,3882 g Cl |
| Differenz | —0,0073 g Se | und | —0,0061 g Cl. |
| 0,4520 g $SeCl_4$ gaben | 0,1599 g Se | und | 0,2888 g Cl |
| Berechnet: | 0,1622 g Se | „ | 0,2902 g Cl |
| Differenz | —0,0023 g Se | und | —0,0014 g Cl. |

[1]) Ann. d. Chim. et Phys., Edition franç, **9**, 225 (1818).

## Analyse der durch Trennung der Mischung von der Zusammensetzung $SeCl_2$ erhaltenen Produkte.

Nachdem man in Besitz einer zuverlässigen Bestimmungsmethode war, ging man jetzt daran, festzustellen, welche Zusammensetzung die aus der Selendichloridmischung isolierten Substanzen zeigten, und ob sich aus ihnen ein Anhaltspunkt für die Existenz des $SeCl_2$ gewinnen ließe.

In beiden Fällen wurde zur gravimetrischen Bestimmung zunächst eine gewogene Menge nach der oben dargelegten Methode mit Wasser zersetzt. Der feste Rückstand ging dabei eine fast vollständig klare Lösung ein, es schieden sich nur geringe Mengen Se ab. Ohne dasselbe abzufiltrieren, wurde bei der ersten Bestimmung alles Selen reduziert, dann erst durch Filtrieren getrennt, und das Chlor als AgCl gefällt. Das Resultat war, wie die nachstehenden Daten zeigen, ein Gewichtsverhältnis, das annähernd auf $SeCl_4$, etwas mehr Selen, etwas weniger Chlor, stimmte. Die abfiltrierte Flüssigkeit der $SeCl_2$-Mischung wurde in gleicher Weise analysiert.

### A. Pauschalanalyse.

**a) Festes, abfiltriertes Produkt, ohne Abfiltrieren des auf Zusatz von Wasser abgeschiedenen Selens.**

0,7356 g Substanz gaben 0,3158 g Se und 1,6956 g AgCl.

Gefunden: 42,93 % Se und 56,99 % Cl
Berechnet für $SeCl_4$: 35,84 % Se „ 64,16 % Cl
„ „ $SeCl_2$: 52,76 % Se „ 47,24 % Cl.

**b) Abfiltrierte Flüssigkeit.**

0,6427 g Substanz gaben 0,4392 g Se und 0,8304 g AgCl.

Gefunden: 68,33 % Se und 31,90 % Cl
Berechnet für $Se_2Cl_2$: 69,08 % Se „ 30,92 % Cl.

Das Filtrat bestand nach diesen Ergebnissen fast vollständig aus Selenchlorür. Der feste Rückstand aber durfte

als ein mit einer chlorärmeren Verbindung — wahrscheinlich mit Selenchlorür — verunreinigtes Tetrachlorid angesprochen werden.

## B. Detaillierte Analysen des festen, abfiltrierten Produktes.

### a) Besondere Bestimmung des durch Wasser in der Kälte abgeschiedenen Selens.

Vorstehende Auffassung wurde auch durch weitere Analysen bestätigt, bei denen das nach Zusatz von Wasser abgeschiedene Selen abfiltriert und besonders gewogen wurde.

0,3411 g Substanz gaben:

I. durch Abscheidung mit Wasser: 0,0306 g Se
II. „ Reduktion des Filtrates: 0,1037 g Se
III. „ Fällen aus dem Filtrat: 0,8290 g AgCl = 0,2050 g Cl.

Aus I und II würde sich nach den Formelgleichungen von Berzelius berechnen:

0,0591 g $Se_2Cl_2$[1]) + 0,2609 g $SeCl_4$[2]) = 0,3200 g Mischung
angewandt = 0,3411 g „
Differenz = 0,0211 g Mischung.

Diese Differenz dürfte zum Teil dadurch veranlaßt sein, daß bei der in der Kälte vorgenommenen Wasserzugabe zum Präparate das Selen mit noch etwas unzersetztem Chlorür verunreinigt war. Addiert man nämlich die als Selen abfiltrierte Substanz und das gefundene Chlor, so wird die angewandte Gesamtmischung zurück erhalten.

---

[1]) Berechnet aus 0,0306 g Se direkt gefällt
+ 0,0102 g Se, welches als selenige Säure in Lösung gegangen sein muß.
= 0,0408 g Se
entsprechend der Gleichung $2Se_2Cl_2 + 2H_2O = SeO_2 + 3Se + 4HCl$.

[2]) Berechnet aus 0,1037 g Se des Filtrates
— 0,0102 g Se „ „ aus $Se_2Cl_2$
= 0,0935 g Se
entsprechend der Gleichung $SeCl_4 + 2H_2O = SeO_2 + 4HCl$.

0,1343 g Selen + 0,2050 g Chlor = 0,3393 g statt
0,3411 g Gesamtmischung.

Um daher den Fehler, daß bei der $H_2O$-Zersetzung in der Kälte das aus dem Monochlorid abgeschiedene Selen infolge Zusammenballens geringe Mengen unzersetzte Substanz einschließt, zu vermeiden, erhitzte man das Bombenrohr mit der Analyse im Wasserbade unter öfterem, energischen Umschütteln und öffnete erst nach völligem Erkalten.

**b) Besondere Bestimmung des durch Wasser in der Hitze ausgeschiedenen Selens.**

0,3910 g Substanz gaben:

I. durch Abscheidung mit Wasser: 0,0183 g Se
II. „ Reduktion des Filtrates: 0,1297 g Se
III. „ Fällen aus dem Filtrat: 0,9207 g AgCl = 0,2276 g Cl.

Daraus würde sich nach den mitgeteilten Formelgleichungen [vgl. auch Anm. 1) und 2)] berechnen:

0,0353 g $Se_2Cl_2$ + 0,3449 g $SeCl_4$ = 0,3802 g Mischung
angewandt = 0,3910 g „
Differenz — 0,0108 g Mischung.

0,2322 g Cl statt gefunden 0,2276 g Cl
(Differenz — 0,0046 g Cl).

Das gesamte Verhalten der Selenchlormischung von der Pauschalzusammensetzung $SeCl_2$ spricht dafür, daß sie ein Gemisch von flüssigem $Se_2Cl_2$ und festem $SeCl_4$ ist. Eine weitere Bestätigung dieser Ansicht zeigte sich auch beim Schütteln mit reinem Schwefelkohlenstoff, der die $SeCl_2$-Mischung derart trennte, daß die rotbraune Flüssigkeit in Lösung ging, während ein fester gelbweißer Rückstand ungelöst zurückblieb.

Auch Wiederholung der Versuche bewies, daß es weder durch direkte Vereinigung von Selen und Chlor, noch von Chlorür und Tetrachlorid möglich war, einen Körper von der Zusammensetzung $SeCl_2$ zu erhalten.

**Behandlung von Selenchlorür mit großem Überschuß von Chlor.**

Die Fähigkeit des Schwefels[1]) als auch des Selens[2]) sich mit 6 Atomen Fluor zu verbinden, legte die Frage nahe, ob Selen noch mit mehr als vier Atomen Chlor sich vereinigen könnte. In einem Glasrohr mit seitlich angeschmolzener Vorlage, welches in einem Dewar-Gefäß mit einer Alkoholkohlensäuremischung auf —78° abgekühlt war, kondensierte man über flüssigem Selenchlorür Chlor in großem Überschuß. Dasselbe bildete auch in der Kälte alsbald festes Selentetrachlorid, welches sich in dem siedenden Chlor nicht auflöste. Bei allmählichem Erwärmen entwich zunächst das überschüssige Chlor, und dann sublimierte ohne vorhergehendes Schmelzen während ständigen Durchleitens von Chlor das Tetrachlorid in die mit Eis gekühlte Vorlage. Die Analyse des Sublimats bestätigte dasselbe als $SeCl_4$.

0,2497 g Subst. gaben 0,0896 g Se und 0,160 g Cl.

Berechnet für $SeCl_4$ 0,0897 g Se „ 0,160 g Cl.

Bemerkenswert ist bei diesem Versuche, daß das Selen im Gegensatz zum Schwefel von siedendem Chlor lebhaft angegriffen wird und alsbald in weißes, ungelöstes Selentetrachlorid übergeht. Wirft man in siedendes Chlor Selenperlen hinein, bemerkt man einen sofortigen Zerfall derselben und eine baldige Abscheidung des weißen Tetrachlorids. Schwefel dagegen löst sich in verflüssigtem Chlor (Sdp. —33°) ohne Aufspaltung seiner großen Moleküle $S_8$ auf und bildet erst allmählich $S_2Cl_2$-Moleküle, die beim Siedepunkt des flüssigen Chlors keine Neigung zur höheren Chlorierung zeigen.[3])

---

[1]) Vgl. Moissan u. Lebeau, C. r. **130**, 865 (1900).

[2]) Vgl. Prideaux, Proc. Chem. Soc. **21**, 238 (1905); **22** (1906).

[3]) Beckmann u. Klopfer, Ztschr. f. phys. Chem. **65**, 289 (1908).

### Verhalten des Selenchlorürs beim Abkühlen.

Bei der Untersuchung des Schwefelchlorürs[1]) ließ sich feststellen, daß dasselbe nach Aufheben der Unterkühlung durch Einimpfen bei —75° bis —76° glatt kristallinisch erstarrte und sogar zur Ausführung von kryoskopischen Versuchen sich geeignet erwies. Selenchlorür dagegen zeigte beim Abkühlen mit Alkoholkohlensäuremischung bis auf —78° keinerlei Kristallisation, sondern ging allmählich in eine dicke, zähflüssige Masse über, welche mit einem Glasrührer nicht mehr bewegt werden konnte. Auch beim weiteren Abkühlen unter Anwendung von flüssiger Luft in Petroläther bis 150° und endlich beim direkten Eintauchen des Gefrierrohrs in flüssige Luft trat keine Kristallisation ein. Ob hier nur Unterkühlungserscheinungen oder vielleicht auch, ähnlich wie beim $SCl_2$, Polymerisation vorliegt, steht dahin.

### Versuche zur Molekulargewichtsbestimmung des Selentetrachlorids.

Das Molekulargewicht des Selenmonochlorids ist sowohl von Chabrié durch Dampfdichtebestimmung als auch von Beckmann und Junker[2]) durch kryoskopische Versuche in Äthylenbromid der Formel $Se_2Cl_2$ entsprechend bestimmt worden, jedoch ließ sich für das Selentetrachlorid, welches bei der Dampfdichtebestimmung auf Dissoziation deutende Werte geliefert hatte, damals kein geeignetes Lösungsmittel finden.

Es wurden neue Lösungsversuche mit den nachstehenden Verbindungen angestellt. Alkohol, Äther, Phosgen, Benzol, Acetylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzoylchlorid erwiesen sich als ungeeignet, die Substanz löste sich in ihnen entweder überhaupt nicht oder nur in Spuren. Mit Benzolsulfochlorid gingen größere Mengen $SeCl_4$ scheinbar un-

[1]) Beckmann und Klopfer, Ztschr. f. phys. Chem. **65**, 289 (1908).
[2]) Ztschr. f. phys. Chem. **65**, 295 (1908) Anmerkung.

zersetzt mit schwacher Gelbfärbung in Lösung, bald jedoch erfolgte — namentlich beim Erwärmen — eine Spaltung. Die Flüssigkeit wurde rotbraun, alsdann grün — wohl in Folge von Schwefelsäureabspaltung — und schließlich wiederum rotbraun. Lösungsversuche in Mono- und Trichloressigsäure zeigten zwar die Löslichkeit des Selentetrachlorids in diesen Verbindungen, jedoch unter Zersetzung und Salzsäureentwicklung. Als einzig brauchbares Lösungsmittel erwies sich der Eisessig, wenn man ihn bei 60 -65° unter beständigem Rühren auf $SeCl_4$ einwirken ließ. Auch in der Kälte erfolgte aus ihm kein Abscheiden des Selenchlorids.

### Kryoskopischer Versuch mit $SeCl_4$ in Eisessig.

Als Lösungsmittel nahm man wasserfreien Eisessig Kahlbaum vom Gefrierpunkt 16,5°. Das Selentetrachlorid war nach der oben angegebenen Methode gereinigt und von Feuchtigkeit befreit. Infolge der stark hygroskopischen Eigenschaften wurde die jedesmalige Versuchsmenge $SeCl_4$ aus einer gut verschließbaren Glasröhre ausgewogen.

$K = 39^0$

| Lösungsmittel | Substanzmenge | Substanz auf 100,0 Lösungsmittel | Erniedrigung | Für $SeCl_4$ berechnetes Mol.-Gewicht | Gef. Mol.-Gewicht |
|---|---|---|---|---|---|
| 20,3 | 0,1337 | 0,658 | 0,180 | 221 | 142,6 |
| 20,3 | 0,2209 | 1,09 | 0,295 | — | 144,1 |
| 20,3 | 0,3112 | 1,53 | 0,409 | — | 145,9 |
| 20,3 | 0,5504 | 2,71 | 0,713 | — | 148,2 |
| 20,3 | 0,7902 | 3,89 | 1,00 | — | 151,7 |

Die zu niedrigen Werte deuten auf eine chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel oder auf eine teilweise Dissoziation hin; auch kann die Empfindlichkeit des $SeCl_4$ gegen Wasser die kleineren Werte verursacht haben.

## Ebullioskopischer Versuch mit $SeCl_4$ in Phosphoroxychlorid.

Moissan[1]) hat das Phosphoroxychlorid $POCl_3$ als ein zur Umkristallisation des $SeCl_4$ geeignetes Lösungsmittel empfohlen.

Man verwandte ein reines, völlig wasserfreies Kahlbaumsches Präparat (Sdp. 110°). Die qualitativen Lösungsversuche im Reagenzglase zeigten in der Kälte nur eine geringe Löslichkeit des Selenchlorids, jedoch ging beim Kochen augenscheinlich eine größere Menge in Lösung. Infolge der Schwerflüchtigkeit des Tetrachlorids konnte man die ebullioskopische Bestimmungsmethode wählen. Die Schwierigkeit bestand nur darin, ein völlig trockenes $SeCl_4$ zur Verwendung zu bringen, da dasselbe — wie schon oben gesagt — bereits beim Abwiegen und Einschütten selbst unter Beobachtung größter Schnelligkeit und Vorsicht Feuchtigkeit aufnimmt.

Man half sich folgendermaßen:

In einen Beckmannschen Siedeapparat, dessen unterer Teil eine von der Abzweigungsstelle der Seitentuben ab gerechnete Verlängerung auf 16 cm erfahren hatte, schmolz man in ungefährer Höhe der Abzweigungsstelle ein 6 mm weites Zuleitungsrohr ein, welches so tief in den Apparat hineinreichte, daß es ein bis zwei Zentimeter oberhalb einer Schicht Granaten, die als Siedeerleichterer dienten, abschnitt. Dieses Zuleitungsrohr stand an seinem oberen, aus dem Apparat hervorragenden Ende mit einer Chlorbombe in Verbindung, zwischen diese beiden waren als Trockenvorlagen zwei Waschflaschen mit Schwefelsäure und ein Chlorcalciumrohr geschaltet. Die weitere Anordnung glich der des gewöhnlichen Siedeapparats. Als Siedeflüssigkeit im Außenmantel gebrauchte man Toluol (Sdp. 110°), als Heizquellen bediente man sich eines Bunsenbrenners und eines Ringbrenners. Man siedete

[1]) Vgl. auch Dammer, Anorg. Chemie I, 689 (1892).

das Phosphoroxychlorid zuerst ohne Chloreinleitung, bestimmte den konstanten Siedepunkt, sättigte alsdann durch langsamen Chlorstrom die Flüssigkeit und las den neuen Siedepunkt ab. Man wiederholte das Chloreinleiten so oft, bis die Einstellung konstant blieb.

Einstellung des siedenden Phosphoroxychlorids

| | |
|---|---|
| vor dem Einleiten von Chlor | 2,170 |
| nach jedesmaliger Sättigung mit Chlor | 2,147 |
| | 2,112 |
| | 2,112 |
| | 2,100 |
| | 2,100 |
| | 2,097 |
| | 2,100. |

Nachdem man so eine konstante Einstellung erreicht hatte, gab man zu dem mit Chlor gesättigten, gleichmäßig siedenden Phosphoroxychlorid, durch das man den Chlorstrom ganz langsam leitete, eine abgewogene Menge pulverisierten, metallischen Selens und verstärkte die Chlorzufuhr bis zur völligen Lösung der Substanz, d. h. bis zur Bildung des $SeCl_4$. Bei schwächerem Chlorstrom las man wiederum unter gleichen Bedingungen ab und konstatierte eine Erhöhung von 0,151. Jedoch zeigte sich schon bei dem zweiten Seleneinwurf eine rotbraune Färbung des Phosphoroxychlorids, die augenscheinlich auf einer Chlorabspaltung des gebildeten $SeCl_4$ beruhte, da sie bei erneutem Einleiten von Chlor wieder verschwand. Infolgedessen konnte im weiteren Verlaufe des Versuchs eine konstante Einstellung nicht mehr erzielt werden.

## Verhalten des Schwefels und Selens gegen Brom.

### a) Schwefel.

Beckmann hat in Gemeinschaft mit Geib[1]) bei kryoskopischen Bestimmungen des Schwefels in gefrierendem Brom Molekularwerte erhalten, die eine Aufspaltung des Schwefelmoleküls bis $S_2$ bewiesen. Auch in siedendem Brom zeigt der Schwefel keine Neigung zur Aufspaltung des Moleküls über $S_2$ hinaus.

In der folgenden Tabelle sind ebullioskopische Versuchsergebnisse mitgeteilt, welche von Wasser befreites und fraktioniertes Brom ergaben.

Ebullioskopische Bestimmung von Schwefel in Brom.

$K = 52^0$

Füllmaterial: Silbergranalien.

| | Lösungsmittel in g | Schwefel insgesamt | Schwefel in 100 g Brom | Erhöhung | Mol.-Gewicht berechnet f. $S_2$ | Mol.-Gewicht gefunden |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | 42,0 | 0,0666 | 0,159 | 0,132 | 64 | 62,5 |
| I. | 42,0 | 0,1076 | 0,256 | 0,203 | 64 | 65 |
| I. | 42,0 | 0,1745 | 0,415 | 0,319 | 64 | 67,7 |
| I. | 42,0 | 0,2863 | 0,682 | 0,511 | 64 | 69 |
| I. | 42,0 | 0,4017 | 0,956 | 0.721 | 64 | 69 |

### b) Selen.

Kryoskopische Bestimmungen des Selens in Brom scheiterten an der geringen Löslichkeit. Die erhaltene Maximalerniedrigung betrug 0,04°, was einem Gehalt von 0,082 % Selen entsprechen dürfte.

[1]) Zeitschr. für anorg. Chemie, **51**, 98 (1906).

Bei ebullioskopischen Versuchen mit gereinigtem Brom und metallischem Selen (Merck), das zu feinem Pulver zerrieben und in Tabletten übergeführt war, sind die folgenden Werte erhalten worden.

Ebullioskopische Bestimmungen von Selen in Brom.

$K = 52^0$, $Se = 79{,}2$; $Se_2 = 158{,}4$.

Füllmaterial: Silbergranalien.

| | Lösungsmittel in g | Selen insgesamt in g | Selen in 100,0 Brom | Erhöhung | Gef. Mol-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|
| I. | 49,2 | 0,1438 | 0,292 | 0,153 | 99,2 |
| I. | 49,2 | 0,4611 | 0,937 | 0,442 | 110,2 |
| II. | 46,5 | 0,0796 | 0,171 | 0,078 | 114 |
| II. | 46,5 | 0,1950 | 0,419 | 0,175 | 125 |
| II. | 46,5 | 0,3427 | 0,737 | 0,297 | 129 |

Auch in siedendem Brom löst sich Selen nur in geringer Menge. Die Maximalerhöhung betrug $0{,}321^0$, entsprechend einem Gehalt von etwa $0{,}8\,\%$ Selen. Die Versuchsreihe II ist deshalb mit kleineren Pastillen ausgeführt worden. Während Schwefel durch Brom nur bis zu Molekülen $S_2$ aufgespalten wird, geht beim Selen die Aufspaltung weiter, und es entstehen offenbar zum Teil auch Moleküle mit Einzelatomen. Da sich Selentetrabromid bei $75—80^0$ bereits in Selenbromür und Brom spaltet,[1]) dürfte es in den vorstehenden Versuchen zur Bildung eines gelösten Gemenges von Selenbromür und Selentetrabromid kommen.

Für die Entstehung von $SeBr_4$ spricht auch die Beobachtung von kleinen Mengen Sublimat im Siedeapparat.

[1]) Vgl. Moissan. Traité de chimie minérale, Paris 1904, T. I. p. 434.

Selenchlorür gab mit siedendem Brom unter lebhafter Reaktion die Ausscheidung eines festen Körpers; auch Selentetrachlorid blieb nicht unverändert, was sich daraus schließen läßt, daß keine Siedepunktserhöhungen, sondern -erniedrigungen auftraten.

## Zusammenfassung.

Während bei Schwefel und Chlor die Existenz der Verbindungen $S_2Cl_2$ (Sdp. 137—138°), $SCl_2$ (Sdp. 59°), $SCl_4$ (nur in festem Zustand rein dargestellt und in offenen Gefäßen bei $-30°$ bis $-20°$ unter Zersetzung schmelzend) von Beckmann und Klopfer nachgewiesen werden konnte, bildet Selen nur die Verbindungen $Se_2Cl_2$ und $SeCl_4$. Für die durch Analogieschlüsse naheliegende Verbindung $SeCl_2$ spricht auch nicht eine Beobachtung.

Das Verhalten des Selens gegen Chlor weicht vielfach von demjenigen des Schwefels ab. Während Schwefel in siedendem Chlor sich ohne Aufspaltung seiner großen Moleküle $S_8$ auflöst und erst allmählich $S_2Cl_2$-Moleküle bildet, die keine Neigung zur höheren Chlorierung zeigen, wirkt Chlor bei —33° auf Selen lebhaft ein unter Bildung von weißem, ungelösten Selentetrachlorid.

Schwefelchlorür siedet fast unzersetzt bei 137—138°, Selenchlorür dagegen zerfällt beim Versuche seiner Destillation im Vakuum bei 73—80°, trotz Vermeidung von Überhitzung durch Anwendung einer elektrischen Heizspirale, in Selen und Selentetrachlorid.

Gegenüber dem Schwefel kehrt sich also die Beständigkeit der Chlorverbindungen um; Schwefeltetrachlorid ist nur bei weit unter 0° liegenden Temperaturen beständig, Selentetra-

chlorid läßt sich über freier Flamme anscheinend unverändert sublimieren. Eine höher chlorierte Verbindung als $SeCl_4$ konnte nicht gewonnen werden.

In seinem kryoskopischen Verhalten ist für das Schwefelchlorür charakteristisch, daß es beim Abkühlen dünnflüssig bleibt und nach leichter Behebung von Unterkaltungserscheinungen bei $-80^0$ kristallinisch erstarrt, wohingegen Selenchlorür beim Abkühlen nach und nach sehr zähflüssig wird und bis jetzt nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Mit Wasser zersetzten sich die Selenchloride entsprechend den Gleichungen:

$$2\,Se_2Cl_2 + 2\,H_2O = SeO_2 + 3\,Se + 4\,HCl$$

und

$$SeCl_4 + 2\,H_2O = SeO_2 + 4\,HCl.$$

Auf Grund dieser schon von Berzelius gefundenen Umsetzungen lassen sich Selenchlormischungen bequem auf ihren Gehalt an Selenchlorür und Selentetrachlorid analysieren.

Zur Abscheidung des Selens aus seleniger bezw. Selensäure hat sich die Anwendung von Hydrazinsulfat in schwachsaurer Lösung bewährt.

Durch siedendes Brom wird aus Schwefel nur Bromür $S_2Br_2$ gebildet, während beim Selen augenscheinlich Mischungen von $Se_2Br_2$ und $SeBr_4$ entstehen.

## II. Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem und siedendem Jod.

## Einleitung.

Im Anschluß an die Molekulargewichtsbestimmungen in Chlor und Brom, die Beckmann in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern ausgeführt hat,[1]) wurden Versuche über die Verwendbarkeit des Jods als Lösungsmittel bei kryoskopischen und ebullioskopischen Bestimmungen angestellt.

Das Jod ist schon früher als brauchbares und leicht zu handhabendes Lösungsmittel erkannt worden. Timmermans[2]) hat in ihm kryoskopische Bestimmungen von Zinn, Quecksilber und Kalium ausgeführt, sowie die des metallischen Eisens versucht; die von ihm mittels Zinntetrajodid $SnJ_4$ gefundene Konstante des gefrierenden Jods war gleich 253,5. Auch weist der Verfasser in jener Abhandlung auf die Brauchbarkeit des Jods zu ebullioskopischen Versuchen hin, ohne jedoch seine Ansicht experimentell zu bestätigen.

Olivari[3]) hat dann später die von Timmermans ermittelte Konstante seinen kryoskopischen Bestimmungen von Schwefel und Selen in Jod zugrunde gelegt und mit ihr die Molekularwerte $S_8$ und $Se_2$ erhalten.

---

[1]) E. Beckmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **51**, 96 (1906); Phys. chem. Zentralblatt **6**, 49 (1908); Ztschr. f. phys. Chem. **46**, 861 (1903) und **65**, 289 (1908).

[2]) Timmermans, Journ. chem. phys. **4**, 170 (1905).

[3]) Rend. Acc. Linc. $17^{II}$ Ser. 5 (1808) 516; vgl. auch Zentralblatt **3**, 68 (1909; I, 1, 341.

## Zur Ausführung der Bestimmungen.

Für die Versuche kamen die allgemein gebräuchlichen Beckmannschen Gefrier- und Siedepunktsapparate mit der Abänderung zur Verwendung, daß der untere Teil, von der Abzweigungsstelle der Seitentuben gerechnet, eine Verlängerung auf 18 cm erfuhr. Am Siedeapparate wurden in einem mit Chlorcalcium gefüllten Ansatz die aus dem Jod entweichenden Wasserspuren absorbiert. Wie bereits Timmermans und auch Olivari konstatiert haben, bestätigte sich bei den Versuchen, daß Spuren von Wasser beim Jod nicht so störend sind wie zum Beispiel beim Brom. Ein Heraufsublimieren des Jods in die oberen Gefäßteile trat allein bei den Siedeversuchen in bescheidenem Umfang auf, so daß nur nach jeweiligem Einwurf einer Tablette des gelösten Stoffes die in den Seitenführungen des Apparates ansublimierten Jodkristalle durch leichtes Fächeln mit der Flamme verflüssigt und so mit der siedenden Jodmenge wieder vereinigt werden mußten.

Das als Lösungsmittel angewandte Jod war das reinste Kahlbaumsche Präparat „resublimatum"; sein Schmelzpunkt lag bei 114°, sein Siedepunkt bei 184°. Da dasselbe leicht Wasser anzieht, und dadurch ein genaues Abwägen beeinträchtigt wird, bewahrte man es ständig im Exsikkator über Phosphorpentoxyd auf. Für die Versuche kam es in Form gewöhnlicher Kristalle zur Verwendung, ein Pulverisieren war unnötig. Weil jedoch oftmals die größeren Jodkristalle beim Einschütten in den Apparat ein mechanisches Hindernis boten,

erwies es sich als vorteilhaft, vorher die Jodmenge in einer trockenen, weithalsigen Flasche heftig hin und her zu schütteln, wodurch am zweckmäßigsten eine für den Versuch geeignete Verteilung erreicht wurde, so daß sich das Jod ohne Stocken quantitativ einschütten ließ. Die durchschnittliche Jodmenge betrug für eine Versuchsreihe 50 g.

Die zu untersuchenden Substanzen wurden je nach ihrem Verhalten und ihrer Reaktionsfähigkeit zum Jod in den verschiedensten Formen angewandt. Körper wie Selen, Schwefel, Jodoform, Zinntetrajodid und ähnliche wurden fein verrieben, in Tablettenform gepreßt und, um sie der Jodeinwirkung leichter zugänglich zu machen, vorsichtig in kleine Stücke zerteilt. Bot das Hineinwerfen dieser Tablettenteilchen durch die Seitenöffnung Schwierigkeiten, so führte man sie von oben, indem man den Glasschliff einen Augenblick öffnete, hinein. Kamen Metalle in Betracht, die mit Jod schwer und langsam reagieren, wie z. B. Eisen und Wismut, so brachte man dieselben in einer möglichst fein pulverisierten Form zur Anwendung. Natürlich war hierbei das quantitative Einschütten dieser feinen Metallstäubchen mit Schwierigkeiten verknüpft. Man half sich entweder mit einer langen Glasröhre, die man tief in den Seitentubus des Apparats einführte und erst dann durch Klopfen entleerte oder noch besser stellte man sich Tabletten auf folgende Art dar:

In eine gut schließende Tablettenpresse gibt man zuerst eine untere Schicht von möglichst trocknem, fein pulverisierten Jod. Darauf schüttet man in einzelnen Portionen unter abwechselnder Zugabe von weiterem Jod das abgewogene Substanzpulver und verschließt endlich die Tablette wiederum mit einer größeren Jodmenge. Da das Jod während dieser Operation Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, wird die erhaltene Pastille, die nun die Substanz in sich einschließt, über Nacht zum Trocknen in den Exsikkator gelegt und am nächsten

Morgen vor der Anwendung gewogen. Nach Abzug der Substanz addiert man bei jeder einzelnen Berechnung die Jodmenge der Tablette dem Lösungsmittel zu.

Metalle, die leicht, aber nicht heftig mit Jod reagieren, wie z. B. Zinn, erwiesen sich in Form dünner Drehspäne zum Versuch am besten geeignet. Es zeigte sich jedoch als vorteilhaft sie zwecks leichteren Hineinwerfens in dünne, feinmaschige Platinnetze zu wickeln und sie so als kleine Pakete hineingleiten zu lassen. Unbedingt notwendig zum Schutze des Apparates und Thermometers waren diese Platinnetze bei heftig mit Jod reagierenden Substanzen, wie Aluminium und Antimon; das Verbrennen des Aluminiums in Jod wurde beispielsweise durch sie völlig unterdrückt. Natürlich mußte man bei derartigen Versuchen das Thermometer aus dem flüssigen Jod beim Einwurf der Substanz herausziehen. Um danach genau den Grad des Wiedereintauchens innezuhalten, hatte man es vorher am Verschluß mit einer Marke versehen. Stoffe, die mit Jod direkt Explosionen hervorrufen können, wie z. B. metallisches Kalium, kamen in Form von Jodiden zur Verwendung.

Die Ausführung der Bestimmungen geschah nun folgendermaßen: Bei der Gefrierpunktsbestimmung ging man vom flüssigen Jod (Schmelzpunkt 114°) aus. Die obere Öffnung des verlängerten Gefrierapparates war durch einen doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossen. In der mittleren Hauptöffnung saß das Thermometer, durch die seitliche führte ein als Handrührer gebogener Glasstab, dessen Führung derart war, daß das Thermometer von seinem ringförmigen Teil beim Auf- und Abbewegen eingeschlossen wurde. Man führte nun in den leeren Apparat Rührer und Thermometer ein und ließ letzteres ungefähr ein bis zwei Zentimeter über dem Boden des Apparates enden. Darauf wurde durch die Seitenöffnung das abgewogene Jod eingeschüttet, durch Klopfen auf den

Boden gebracht und nun in einem Paraffinölbade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wobei man der Gleichmäßigkeit halber eine Temperatur von 135° nicht überschritt. War dieselbe erreicht, so ließ man den Apparat noch zwei Minuten im Paraffinölbade, nahm ihn schnell heraus, wischte ihn ab und setzte ihn fest in den Asbestverschluß eines Siedemantels, dessen Temperatur durch siedendes Toluol auf 110° gehalten wurde. Mit Hilfe des Handrührers brachte man das Jod zum Erstarren und zwar wurde so lange gerührt, bis der Quecksilberfaden des Thermometers nach der Unterkühlung, die durchschnittlich $^{3}/_{10}$° betrug, den höchsten Punkt erreicht hatte. Nach genauer Feststellung des Erstarrungspunktes wurde wiederum im Paraffinölbade das Jod auf 135° erhitzt, die zu bestimmende Substanz hineingeworfen, unter Rühren einige Zeit der Temperatur überlassen und im Toluolbade die Erniedrigung festgestellt. Jede Einzelbestimmung führte man, um Fehler möglichst zu vermeiden, zweimal aus.

Bei den Siedepunktsbestimmungen wurde der Apparat durch einen Glasschliff, in dem das Thermometer saß, verschlossen. Als Siedeflüssigkeit im Außenmantel diente Anilin (Sdp. 184°). In den Siedemantel, der oben und unten offen war, wurde der Siedeapparat derart eingepaßt, daß sein unterer Teil ungefähr $1^{1}/_{2}$ bis 2 cm herausragte. Der Mantel stand auf einem Drahtnetz, welches in der Mitte mit einer kreisrunden Öffnung versehen war, durch die das aus dem Siedemantel hervorragende Ende des Apparats reichte. Vor der direkten Flamme war dasselbe nur durch ein Stück dünnen Asbestpapiers geschützt. Der Siedemantel wurde durch einen Ringbrenner, der Apparat durch einen Bunsenbrenner, dessen Flammenspitze bequem das Asbestpapier erreichen konnte, erhitzt.

Bei den ersten Versuchen kamen als Siedeerleichterer im Jod 3 bis 4 mm starke Silberperlen zur Anwendung. In

genügender Anzahl, 30—40 Stück pro Versuch, erfüllten sie ihren Zweck und bewirkten ein ruhiges, gleichmäßiges Sieden des Jods. Bei längerem Gebrauche wurden sie jedoch unter Bildung von Silberjodid angegriffen, welches zwar infolge seiner geringen Löslichkeit in Jod den Versuch nicht beeinträchtigte, aber beim Reinigen des Apparates sehr störte, da es die Silberperlen zu einem festen, kaum löslichen Klumpen verband. Außerdem waren die Perlen meist schon nach fünf Versuchen derart mit Silberjodid durchsetzt, daß sie erneuert werden mußten. Um diesem Übelstand abzuhelfen, wurden Versuche mit Siedeerleichterern aus Platin angestellt. Quantitative Vorversuche zeigten, daß siedendes Jod das Platin nur bei längerem Einwirken und auch dann nur in sehr geringen Mengen angreift. Es wurden beispielsweise massive Platinperlen in Stärke von Granaten 4 Stunden lang in siedendem Jod erhitzt. Man erhielt folgende Zahlen:

| | |
|---|---|
| Gewogenes Platin | 48,3456 |
| nach 4stündig. Sied. in Jod | 48,3417 |
| Verlust | 0,0039. |

Selbst bei Annahme der Löslichkeit des gebildeten Platintetrajodids $PtJ_4$[1]) im siedenden Jod war eine fehlerhafte Beeinträchtigung des Versuchs, auch bei weiterer Jodzuführung (in Form von Jodtabletten), nicht zu befürchten. Weniger befriedigend erwiesen sich die mit Platin angestellten Siedeversuche in bezug auf exakte Einstellung des Thermometers. Weder Platin in Form und Stärke von Granaten, 90—110 Stück pro Versuch, noch 40—50 Stück 2—3 mm starke Platinperlen genügten, um das Schwanken des Quecksilberfadens zu beseitigen. Dieses wurde erst erreicht, als man den Platinperlen einige größere Silberperlen oder, noch vorteilhafter, scharfkantige Silberstücke hinzufügte, wodurch augenblicklich eine

[1]) Moissan, Traité de Chimie Minérale V., 739.

konstante Einstellung erzielt war. Man gebrauchte infolgedessen für alle weiteren Bestimmungen in siedendem Jod als Füllmaterial 40—50 Platinperlen von 2—3 mm Dicke und 6—8 doppelt so große Silberstücke.

Man begann den Versuch, indem man mit dem Ringbrenner den Siedemantel vorsichtig anheizte. Sobald das Anilin, in dem sich eine genügende Anzahl von Tonscherben als Siedeerleichterer befand, siedete, erwärmte man mit kleiner Flamme des Bunsenbrenners langsam den unteren, aus dem Drahtnetz hervorragenden Teil des Apparats. Allmählich verstärkte man die Flamme des Bunsenbrenners und erhitzte schließlich das dünne, den Apparat schützende Asbestpapier zur Rotglut. Die Gaszufuhr wurde nach der Einstellung des Thermometers geregelt, man gebrauchte meistens zur konstanten Siedepunktseinstellung einen nicht völlig aufgedrehten Bunsenbrenner. Die Zeitdauer jeder einzelnen Beobachtung nach dem jeweiligen Einwurf einer Substanzmenge betrug im Durchschnitt fünf Minuten. Bei schwer löslichen Körpern, wie zum Beispiel beim Eisen und Wismut, erfolgte das Ansteigen des Quecksilberfadens so langsam, daß man 20 bis 25 Minuten nach jedem Einwurf warten mußte. Im Anschluß daran beobachtete man die letzte Einstellung noch vier Minuten lang, ob sie konstant blieb.

War der Versuch beendet, nahm man sofort, ohne den Apparat abzukühlen, das Thermometer vorsichtig heraus und goß das noch flüssige Jod mit den Siedeerleichterern in konzentrierte Kalilauge.

### Zinn in Jod.

Die ersten Versuche zur Konstantenermittelung des gefrierenden und siedenden Jods wurden mit metallischem Zinn und mit Zinntetrajodid $SnJ_4$ angestellt. Letzteres ist bereits

von Timmermans[1]) zur Bestimmung der kryoskopischen Konstante des Jods benutzt worden. Er erhielt damit die sehr hohe Konstante 253,5.

Dieser Versuch wurde nachgeprüft und ergab folgende Zahlen:

Kryoskopische Bestimmungen von Zinntetrajodid in Jod.

$M = SnJ_4 = 626{,}6.$

| Versuchsserie 1 | Freies Jod g | g $SnJ_4$ Einzelmengen addiert | $SnJ_4$ in 100 g Jod | Erniedrigung | Gef. Konstante ber. $(SnJ_4)_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,1304 | 0,261 | 0,085 | 205 |
| „ | 50 | 0,3054 | 0,611 | 0,208 | 213 |
| „ | 50 | 0,3873 | 0,775 | 0,268 | 217 |
| „ | 50 | 0,5093 | 1,02 | 0,345 | 212 |
| „ | 50 | 0,6501 | 1,30 | 0,435 | 210 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 211.

Bestätigt wurden diese Zahlen durch kryoskopische Bestimmungen mit reinstem metallischen Zinn (Kahlbaum), das in Form von Drehspänen und in feinmaschige Platinnetze gewickelt zur Anwendung kam. Unter Annahme der Bildung von $SnJ_4$ erhielt man nachstehende Werte:[2])

[1]) Journ. de Chim. Phys. **4**, 170 (1906).

[2]) Bei dieser wie auch bei den folgenden Bestimmungen ist die Jodmenge, die durch Reaktion mit der gelösten Substanz, der in jedem Falle mitgeteilten Annahme gemäß, dem Lösungsmittel entzogen wird, berechnet und in Abzug gebracht worden.

Kryoskopische Bestimmungen von metallischem Zinn in Jod.

$M = Sn = 119.$

| Versuchsserie 2 | Freies Jod g | g Sn Einzelmengen addiert | Sn in 100 g Jod | Erniedrigung | Gef. Konstante ber. $Sn_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| „ | 49,65 | 0,0832 | 0,167 | 0,298 | 212 |
| „ | 49,16 | 0,1975 | 0,402 | 0,692 | 205 |
| „ | 48,73 | 0,2971 | 0,609 | 1,034 | 202 |
| „ | 48,17 | 0,4302 | 0,893 | 1,515 | 202 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 205.

Im Anschluß an die kryoskopischen Versuche gebrauchte man beide Substanzen zur Ermittelung der Konstante des siedenden Jods und erhielt mit ihnen folgende Zahlen:

Ebullioskopische Bestimmungen von Zinntetrajodid in Jod.

$M = SnJ_4 = 626{,}6.$

| Versuchsserie 3 | Freies Jod g | g $SnJ_4$ Einzelmengen addiert | $SnJ_4$ in 100 g Jod | Erhöhung | Gef. Konstante ber. $(SnJ_4)_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,1252 | 0,250 | 0,043 | 107,6 |
| „ | 50 | 0,2346 | 0,469 | 0,081 | 108,2 |
| „ | 50 | 0,3720 | 0,744 | 0,130 | 109,5 |
| „ | 50 | 0,4703 | 0,941 | 0,165 | 109,9 |
| „ | 50 | 0,6495 | 1,30 | 0,220 | 106,1 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 108.

Ebullioskopische Bestimmungen von met. Zinn in Jod.

Unter Annahme der Bildung von $SnJ_4$.

$M = Sn = 119$.

| Versuchsserie 4 | Freies Jod g | g Sn Einzelmengen addiert | Sn in 100 g Jod | Erhöhung | Gef. Konstante ber. $Sn_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| „ | 49,41 | 0,1379 | 0,279 | 0,234 | 99,8 |
| „ | 48,71 | 0,3017 | 0,620 | 0,526 | 101 |
| „ | 48,33 | 0,3905 | 0,808 | 0,691 | 101,8 |
| „ | 47,74 | 0,5282 | 1,11 | 0,958 | 102,7 |
| „ | 47,22 | 0,6509 | 1,38 | 1,215 | 104,8 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 102.

Auf Seite 49 dieser Arbeit sind die Durchschnittswerte für die Konstanten des Jods aus einer Vergleichstabelle sämtlicher vorhergehenden Bestimmungen ermittelt und durch theoretische Ableitungen aus den Formeln von van't Hoff, Beckmann-Arrhenius und Trouton-Schiff bestätigt worden. Es sind dies die Zahlen 204 für gefrierendes und 105 für siedendes Jod. Legen wir dieselben bei den vorstehenden Bestimmungen des Zinns der Berechnung des durchschnittlichen Molekulargewichts zugrunde, so erhalten wir, wenn wir die bei dem Versuch erhaltenen Konstanten mit K, die definitiv bestimmten mit $K_1$ bezeichnen, als Molekularwert M des Zinntetrajodids $SnJ_4$ in gefrierendem Jod

$$M = \frac{m \cdot K_1}{K}$$

$$= \frac{626{,}6 \cdot 204}{205}$$

$$= 623{,}5$$

und in siedendem Jod

$$M = \frac{m \cdot K_1}{K}$$
$$= \frac{626{,}6 \cdot 105}{102}$$
$$= 645.$$

Das Molekulargewicht des Zinntetrajodids $SnJ_4 = 626{,}6$ ist demnach als Durchschnittswert in gefrierendem Jod gleich 623,5, in siedendem gleich 645 bestimmt worden. Auch in siedendem Brom sind von Beckmann[1]) für Zinntetrabromid monomolekulare Werte gefunden worden.

**Antimon in Jod.**

Im Anschluß an die Versuche mit Zinn wurde das Verhalten von Antimon in gefrierendem und siedendem Jod studiert. Zur Anwendung kam reinstes metallisches Antimon (Kahlbaum), das für die kryoskopischen Versuche in der Achatschale fein zerrieben, dann zu Tabletten gepreßt und als zerteilte Stücke eingeworfen wurde. Unter Annahme der Bildung von $SbJ_5$[2]) fand man nachstehende Werte:

Kryoskopische Bestimmungen von met. Antimon in Jod.

$M = Sb = 120{,}2.$

| Versuchsserie 5 | Freies Jod g | g Sb Einzelmengen addiert | Sb in 100 Jod | Erniedrigung | Gef. Konstante ber. $Sb_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| „ | 49,42 | 0,1104 | 0,223 | 0,372 | 200 |
| „ | 49,10 | 0,1732 | 0,353 | 0,595 | 203 |
| „ | 48,76 | 0,2339 | 0,480 | 0,803 | 201 |
| „ | 48,34 | 0,3146 | 0,651 | 1,105 | 204 |
| „ | 47,76 | 0,4248 | 0,889 | 1,504 | 202 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 202.

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **46**, 865 (1903).
[2]) Moissan, Traité d. chim. min. II, 33.

Für die Bestimmungen in siedendem Jod wurde das Antimon in Form kleiner Metallstücke, die in Platinnetze zwecks Vermeidung heftiger Reaktion gewickelt waren, angewandt. Das Ansteigen des Quecksilberfadens nach Einwurf der Substanz erfolgte langsam, die Wartezeit bei jeder einzelnen Erhöhung betrug zwölf Minuten. Auch in siedendem Jod wurde die Existenzfähigkeit der Verbindung $SbJ_5$ angenommen.

Ebullioskopische Bestimmungen von met. Antimon in Jod.

$M = Sb = 120{,}2.$

| Versuchsserie 6 | Freies Jod g | g Sb Einzelmengen addiert | Sb in 100 g Jod | Erhöhung | Gef. Konstante ber. $Sb_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| „ | 49,62 | 0,0720 | 0,145 | 0,129 | 107 |
| „ | 49,17 | 0,1578 | 0,321 | 0,269 | 101 |
| „ | 48,76 | 0,2348 | 0,482 | 0,416 | 104 |
| „ | 48,43 | 0,2973 | 0,614 | 0,525 | 103 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 104.

Sowohl in gefrierendem, als auch in siedendem Jod enthält das Antimonpentajodid im Molekül ein Atom Metall. Man erhält mit den Konstanten 204 und 105 für $SbJ_5$ (ber. = 755) in gefrierendem und in siedendem Jod den durchschnittlichen Molekularwert 762. Beckmann[1]) hat in siedendem Brom ebenfalls ein der Formel $SbBr_5$ entsprechendes Molekulargewicht gefunden.

### Arsen in Jod.

Infolge seiner leichten Flüchtigkeit kam das metallische Arsen nur für kryoskopische Bestimmungen in Betracht. Man verwandte reinstes Kahlbaumsches Arsen, welches fein zer-

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **46**, 866 (1903).

rieben und in Tablettenstücken eingeworfen wurde. Unter Annahme der Bildung von $AsJ_5$ [1]) erhielt man nachstehende Konstanten:

Kryoskopische Bestimmungen von metallischem Arsen in Jod.

M = As = 75.

| Versuchsserie 7 | Freies Jod g | g As Einzelmengen addiert | As in 100,0 Jod | Erniedrigung | Gef. Konstante ber. $As_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| „ | 49,07 | 0,1100 | 0,224 | 0,611 | 205 |
| „ | 48,32 | 0,1990 | 0,412 | 1,091 | 199 |
| „ | 47,75 | 0,2663 | 0,558 | 1,467 | 198 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 202.

Auch Arsenpentajodid ist einatomig in gefrierendem Jod. Der mittlere Molekularwert berechnet sich gleich 717 für $AsJ_5$ (ber. = 709,8). Beckmann [2]) erhielt in siedendem Brom ebenfalls auf ein Atom Metall stimmende Werte.

### Quecksilber in Jod.

Ein zweites Element, das sich infolge seiner Flüchtigkeit nur für kryoskopische Bestimmungen in Jod eignete, war das Quecksilber. Aus Bequemlichkeitsgründen brachte man es als Quecksilberjodid $HgJ_2$ zur Anwendung. Timmermans [3]) fand mit seiner angenommenen Konstante 253,5 für $HgJ_2$ die Molekulargewichte 502 und 554 und führte diese Resultate auf eine teilweis erfolgte Polymerisation des gelösten Salzes zurück. Die Nachprüfung ergab folgende Zahlen:

[1]) Vgl. Gmelin-Krauts $III^2$ S. 506.
[2]) a. a. O.
[3]) a. a. O.

Kryoskopische Bestimmungen von $HgJ_2$ in Jod.

$M = HgJ_2 = 454$.

| Versuchsserie 8 | Freies Jod g | g $HgJ_2$ Einzelmengen addiert | Substanz auf 100 g Jod | Erniedrigung | Gef. Konstante ber. $(HgJ_2)_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,1588 | 0,318 | 0,142 | 203 |
| „ | 50 | 0,2740 | 0,548 | 0,239 | 198 |
| „ | 50 | 0,4374 | 0,875 | 0,384 | 199 |
| „ | 50 | 0,6296 | 1,26 | 0,556 | 201 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 200.

Das im Durchschnitt aus dem kryoskopischen Versuch ermittelte Molekulargewicht ist gleich der Zahl 463. Dem Quecksilberjodid kommt demnach in gefrierendem Jod die Formel $HgJ_2$ zu. Auf eine Polymerisation deuten die erhaltenen Versuchswerte nicht hin.

### Wismut in Jod.

Die ersten ebullioskopischen Versuche, die man mit kleinen kristallinischen Stücken reinsten Wismuts (Kahlbaum), in Platinnetze gewickelt, ausführte, ergaben geringe Erhöhungen in siedendem Jod. Bei näherer Betrachtung zeigten sich die Kristalle nur an der Außenseite von Jod angegriffen, während im Innern noch unverändertes Metall vorhanden war. Man zerrieb daher metallisches Wismut auf das sorgfältigste in einer Achatschale und stellte sich mit Hilfe von Jod Tabletten dar (vgl. S. 35). Die jedesmalige Jodmenge wurde bei der Berechnung dem Lösungsmittel zuaddiert.

Ebullioskopische Bestimmungen von metall. Wismut in Jod.

Unter Annahme der Bildung von $BiJ_3$.

$M = Bi = 208$.

| Versuchsserie 9 | Freies Jod in g | g Bi Einzelmengen addiert | Bi in 100 g Jod | Erhöhung | Gef. Konstante ber. $Bi_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| „ | 44,67 | 0,200 | 0,448 | 0,226 | 105 |
| „ | 45,40 | 0,280 | 0,617 | 0,303 | 102 |
| 10 | 50,87 | 0,0700 | 0,137 | 0,073 | 111 |
| „ | 51,39 | 0,1500 | 0,292 | 0,153 | 109 |
| „ | 52,01 | 0,2100 | 0,404 | 0,223 | 115 |
| „ | 52,61 | 0,2700 | 0,513 | 0,249 | 101 |

Mittelwert der gefundenen Konstante aus beiden Versuchsserien = 107.

Kryoskopische Versuche scheiterten an der Schwerlöslichkeit des Wismuts in gefrierendem Jod. Auch von siedendem Jod wird fein verriebenes Wismutpulver nur bei längerem Einwirken völlig gelöst; jede Erhöhung erforderte 30 Minuten Wartezeit. Die Maximalerhöhung betrug etwa 0,3°, entsprechend einem Gehalt von ungefähr 0,6% Wismut. Die Versuchsreihe II ist daher mit kleineren Pastillen ausgeführt worden.

Das bei dem ebullioskopischen Versuche für die angenommene Verbindung $BiJ_3$ (ber. 589) erhaltene, durchschnittliche Molekulargewicht ist gleich 578. Das Wismut ist demnach in siedendem Jod in Molekülen mit einem Atom Metall enthalten.

### Organische Verbindungen in Jod.

Nachdem man mit Zinn, Zinntetrajodid, Antimon, Arsen, Wismut und Quecksilberjodid übereinstimmende Resultate zur Kon-

stantenermittelung des gefrierenden und siedenden Jods erhalten hatte, erschien es wünschenswert, auch mit einer organischen Substanz die Konstanten zu bestimmen. Versuche mit Hexachlorbenzol ($C_6Cl_6$), Hexajodbenzol ($C_6J_6$), Tetrachlorkohlenstoff ($CCl_4$), Hexachloräthan ($C_2Cl_6$), Benzil $(C_6H_5)_2(CO)_2$ und Jodol $C_4J_4NH$ führten zu keinem positiven Resultat, dagegen gab Jodoform nachstehende Werte:

Kryoskopische Bestimmungen mit Jodoform ($CHJ_3$) in Jod. (Schmelzpunkt 119°.)

$M = CHJ_3 = 394.$

| Versuchsserie 11 | Freies Jod g | $CHJ_3$ Einzelmengen addiert | $CHJ_3$ in 100 g Jod | Erniedrigung | Gef. Konstante ber. $(CHJ_3)_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,1224 | 0,245 | 0,124 | 200 |
| „ | 50 | 0,2509 | 0,518 | 0,265 | 208 |
| „ | 50 | 0,4030 | 0,806 | 0,419 | 205 |
| „ | 50 | 0,6823 | 1,365 | 0,720 | 208 |
| „ | 50 | 0,8502 | 1,70 | 0,908 | 210 |
| „ | 50 | 0,9892 | 1,978 | 1,060 | 211 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 207.

Ebullioskopische Bestimmungen mit Jodoform in Jod.

$M = CHJ_3 = 394.$

| Versuchsserie 12 | Freies Jod g | $CHJ_3$ Einzelmengen addiert | $CHJ_3$ in 100 g Jod | Erhöhung | Gef. Konstante ber. $(CHJ_3)_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,2370 | 0,474 | 0,110 | 91 |
| „ | 50 | 0,5580 | 1,116 | 0,240 | 85 |
| „ | 50 | 0,9580 | 1,916 | 0,410 | 84 |
| „ | 50 | 1,2860 | 2,572 | 0,580 | 89 |
| „ | 50 | 1,5174 | 3,035 | 0,690 | 89,5 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 88.

Die bei dem kryoskopischen Versuche erhaltenen Zahlen stimmen mit den vorhergehenden überein, bei der Bestimmung in siedendem Jod veranlaßte wohl die leichte Flüchtigkeit des Jodoforms die zu kleinen Konstantenwerte.

---

Faßt man alle zur Konstantenermittelung des Jods bis jetzt dienenden Bestimmungen zusammen, so erhält man folgende Vergleichstabelle:

| Zur Bestimmung angewandte Substanz | Erhaltene Konstante in gefrierendem Jod | Erhaltene Konstante in siedendem Jod |
|---|---|---|
| metallisches Zinn | 205 | 102 |
| Zintetrajodid $SnJ_4$ | 211 | 108 |
| metallisches Antimon | 202 | 104 |
| metallisches Arsen | 201 | — |
| metallisches Wismut | — | 107 |
| Quecksilberjodid $HgJ_2$ | 200 | — |
| Jodoform $CHJ_3$ | 207 | — |
| Mittelwert d. gefundenen Konstante | 204 | 105 |

Eine gewisse Kontrolle über diese auf experimentellem Wege gefundenen Zahlen wird uns dadurch ermöglicht, daß wir auch durch Berechnung aus der Schmelzwärme und Verdampfungswärme, wenn beide hinlänglich bekannt sind, die Konstanten erhalten können.

Nach Favre und Silbermann beträgt die Schmelzwärme des Jods 11,71 cal., daraus ergibt sich nach der Formel von van't Hoff:

$$k = \frac{0{,}02\,T^2}{w}$$

$$= \frac{0{,}02\,(114+273)^2}{11{,}71}$$

$$= 252{,}13.$$

Dieser Wert stimmt mit der von Timmermans auf kryoskopischem Wege gefundenen Zahl 253,5 fast vollkommen

überein. Auch die Verdampfungswärme ist von Favre und Silbermann bestimmt worden; sie fanden 23,95 cal. Setzt man diese Zahl in die Formel von Beckmann-Arrhenius ein, so erhält man:

$$k_1 = \frac{0{,}02\,T^2}{w}$$

$$= \frac{0{,}02\,(184{,}35^{1)} + 273)^2}{23{,}95}$$

$$= 174.$$

Es weichen demnach die bei der vorliegenden Arbeit ermittelten Konstanten von den so berechneten sehr erheblich ab.

Die Schmelzwärme wie auch die Verdampfungswärme des Jods sind seit dem Jahre 1853 nicht wieder bestimmt worden, auch sind im Landolt-Börnstein die von Favre und Silbermann ermittelten Zahlen als nicht ganz zuverlässig bezeichnet.[2])

In neuerer Zeit hat Dewar[3]) aus der Dampfdruckkurve des festen Jods zwischen 85 und 114° und der des flüssigen die Verdampfungswärme von beiden berechnet. Die Differenz der beiden Größen gibt ohne weiteres die Schmelzwärme. Nach Dewar ist die molekulare Verdampfungswärme

des festen Jods = 14430 cal.
die des flüssigen Jods = 10653 cal.

Durch Division mit dem Molekulargewicht des Jods $J_2 = 254$ erhält man daraus die Verdampfungswärme für 1 g Jod.

---

[1]) Vgl. Landolt-Börnstein, Siedepunkt des Jods 184,35, bestimmt von Drugmann u. Ramsay.

[2]) In der Originalabhandlung von Favre u. Silbermann (Annal. chim. phys. **37**III, 469) ist der Siedepunkt des Jods gleich 180°, statt 184,35, der Schmelzpunkt gleich 107°, statt 111 gesetzt. Das mitgeteilte Zahlenmaterial gestattet aber nicht, eine entsprechende Korrektur anzubringen.

[3]) Vgl. Centralblatt 1899I 244; Chem. News **78**, 325 (1898); Proceed. Chem. Soc. (London) 1898/9, 241.

$$\text{Verdampfungswärme des festen Jods} = \frac{14430}{254} = 56{,}84$$

$$\text{Verdampfungswärme des flüssigen Jods} = \frac{10653}{254} = 41{,}95$$

$$\text{Differenz} = \text{Schmelzwärme des Jods} = 14{,}89.$$

Die Schmelzwärme des Jods beträgt also 14,89 cal. Setzt man diese Zahl in die obige Formel ein, so erhält man für die kryoskopische Konstante:

$$k = \frac{0{,}02\,T^2}{w}$$
$$= 0{,}02\,\frac{(114+273)^2}{14{,}89}$$
$$= 201{,}2.$$

Die Beckmann-Arrhenius-Formel gibt für die ebullioskopische Konstante des Jods, wenn man nach Dewar die Verdampfungswärme des flüssigen Jods = 41,95 setzt:

$$k_1 = \frac{0{,}02\,T^2}{w}$$
$$= 0{,}02\,\frac{(184{,}35+273)^2}{41{,}95}$$
$$= 99{,}7$$

Beide so berechneten Werte stimmen gut mit den in dieser Arbeit experimentell gefundenen überein.

Für die Richtigkeit der gefundenen ebullioskopischen Konstante spricht auch die nach der Formel von Trouton-Schiff berechnete Zahl

$$K_1 = 0{,}00096 \cdot T \cdot M$$
$$= 111{,}1.$$

Die gefundenen Konstanten 204 für gefrierendes Jod und 105 für siedendes Jod wurden sowohl bei den vorhergehenden, wie auch bei den folgenden Bestimmungen der Berechnung des Molekulargewichts der jeweiligen Substanz zugrunde gelegt.

### Aluminium in Jod.

Das metallische Aluminium hat die Eigenschaft sowohl mit Brom,[1]) als auch mit Jod sehr heftig zu reagieren. Wirft man in geschmolzenes Jod ein Stück Aluminium, so vereinigen sich beide unter Schmelzen des Metalls, welches zischend als glühende Kugel mit rötlicher Flamme umherfährt. Sobald diese Metallkugel mit der Glaswand des Apparates in Berührung kommt, muß man gewärtig sein, daß sie sich in das Glas einschmilzt und dasselbe zersprengt. Ausreichenden Schutz dagegen gewährten auch hier die feinmaschigen Platinnetze. Unterdrückten sie auch nicht immer völlig das Verbrennen des Aluminiums im Jod, so lokalisierten sie doch dasselbe, indem sie die Bewegungsfreiheit des reagierenden Metalls einschränkten und es dadurch von den Glaswänden des Apparates entfernt hielten. Zur Anwendung kamen kleine Stücke reinsten metallischen Aluminiums, bezogen als garantiert reines Aluminium von der Aluminium-Industrie, A.-G., Neuhausen (Schweiz). Unter Annahme der Bindung von 6 Jod auf 2 Aluminium, erhielt man bei den nachstehenden Versuchen folgende Zahlen:

Kryoskopische Bestimmungen von met. Aluminium in Jod.

K = 204. M = $Al_2$ = 54,2.

| Versuchsserie 13 | Freies Jod g | g Al Einzelmengen addiert | Al in 100 g Jod | Erniedrigung | Gef. Konstante ber. $Al_2$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 49,12 | 0,0626 | 0,127 | 0,547 | 233 | 47,4 |
| „ | 48,38 | 0,1156 | 0,239 | 1,009 | 228 | 48,3 |
| „ | 47,71 | 0,1632 | 0,342 | 1,415 | 224 | 49,3 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 228.

Mittelwert des gefundenen Mol.-Gew. für $Al_2$ = 48,3.

[1]) Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **46,** 865 (1903).

Ebullioskopische Bestimmungen von met. Aluminium in Jod.

$K = 105$. $M = Al_2 = 54{,}2$.

| Versuchs-serie 14 | Freies Jod g | g Al Einzel-mengen addiert | Al in 100 g Jod | Erhöhung | Gef. Konstante ber. $Al_2$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 48,8 | 0,0872 | 0,179 | 0,372 | 112,6 | 50,5 |
| „ | 47,5 | 0,1779 | 0,375 | 0,685 | 99,0 | 57,5 |
| „ | 46,4 | 0,2579 | 0,556 | 0,983 | 95,8 | 59,4 |
| „ | 45,0 | 0,3567 | 0,793 | 1,330 | 90,9 | 62,6 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 99,6.
Mittelwert des gefundenen Mol.-Gew. für $Al_2$ = 57,5.

Nach dem im Durchschnitt aus den Bestimmungen ermittelten Molekularwerte würde das Molekulargewicht des Aluminiumjodids ($Al_2J_6$ ber. = 816) gleich 730 in gefrierendem und gleich 860 in siedendem Jod sein. Dem Aluminium kommt demnach sowohl in gefrierendem, als auch in siedendem Jod die Formel $Al_2J_6$ zu. Es ist dies eine Bestätigung der von Beckmann in Gemeinschaft mit Geib[1]) in siedendem Brom erhaltenen Molekularformel $Al_2Br_6$.

**Eisen in Jod.**

Auch für metallisches Eisen erwies sich das siedende Jod als ein brauchbares Lösungsmittel, wenn auch, ähnlich wie beim Wismut, bei jeder Einzelbestimmung nach Einwurf der Substanz 20—25 Minuten gewartet werden mußte. Zur Anwendung kam reinstes Kahlbaumsches Eisenpulver (Oxydgehalt 0,5 %.) Man führte dasselbe mittels einer langen Glasröhre dem Jod zu, mit dem es langsam ohne äußere Reaktionserscheinungen reagierte. Unter Annahme der Bindung von 6 Jod auf 2 Eisen erhielt man nachstehende Werte:

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 865 (1903).

Ebullioskopische Bestimmungen von met. Eisen in Jod.
K = 105. M = $Fe_2$ = 111,76.

| Versuchs-serie 15 | Freies Jod in g | g Fe Einzel-mengen addiert | Fe in 100 g Jod | Erhöhung | Gef. Konstante ber. $Fe_2$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 49,7 | 0,0420 | 0,0847 | 0,079 | 104,1 | 112,5 |
| „ | 49,5 | 0,0768 | 0,155 | 0,147 | 105,9 | 111 |
| „ | 49,3 | 0,1097 | 0,223 | 0,211 | 105,7 | 111 |
| „ | 48,95 | 0,1534 | 0,311 | 0,296 | 106,3 | 110 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 105,5.
Mittelwert des gefundenen Mol.-Gew. für $Fe_2$ = 111,1.

Wie beim Wismut scheiterten auch beim Eisen kryoskopische Bestimmungen an der geringen Löslichkeit des letzteren in gefrierendem Jod. Auch Timmermans[1]) fand nur eine Maximalerniedrigung von $^5/_{100}{}^0$.

Aus dem ebullioskopischen Versuche berechnet sich als mittlerer Molekularwert für $Fe_2J_6$ (ber. = 873,6) die Zahl 869,3. Es ist in dieser Bestimmung das erste Mal gezeigt worden, daß entsprechend den Dampfdichten in der Nähe des Siedepunktes auch in Lösungen bei geeigneten Lösungsmitteln Verbindungen mit den Doppelmolekülen Eisen existieren können. Damit sind auch die alten Bestimmungen von Deville und Troost[2]) aus dem Jahre 1857, die Dampfdichte des Eisenchlorids $Fe_2Cl_6$ betreffend, bestätigt worden. In denselben wurde Eisen als Doppelatom angenommen, worin je eine Wertigkeit der beiden vierwertigen Metallatome durch gegenseitige Bindung ausgeglichen war.

Auf dem Wege der Beckmannschen Molekulargewichtsbestimmungen hatte man diese Resultate bis jetzt nicht bestätigen können. So fand Müller[3]) nach der Siedemethode in alkoholischer und ätherischer Lösung das Molekulargewicht

[1]) Journ. chim. phys. **4**, 172 (1905).
[2]) Compt. rend. **45**, 821 und Ann. Chem. Pharmaz. **105**, 213.
[3]) Compt. rend. **118**, 644 (1894).

des wasserfreien Eisenchlorids gleich $FeCl_3$. Die Richtigkeit seiner gefundenen Werte wurden 1892 von Beckmann bestätigt. Auch in Pyridin wurde von Werner und Schmuchlow[1]) das Molekül $FeCl_3$ erhalten.

Nachdem es Beckmann in Gemeinschaft mit Geib[2]) gelungen war, in siedendem Brom mit Aluminium die Molekularwerte $Al_2Br_6$ zu erhalten, stellte er auch Versuche an, durch Einwirkung von Eisen auf Brom zu einem Molekulargewicht des Eisenbromids zu gelangen. Er hatte jedoch infolge der geringen Löslichkeit desselben keinen Erfolg. Auch die Versuche zur Bestimmung des Eisenchlorids in organischer Substanz mit geringer dissoziierender Kraft ergaben keine brauchbaren Resultate, nur in Phosphoroxychlorid sowie in Benzil erhielt er Werte, die über das Molekulargewicht der Verbindung $FeCl_3$ hinausgingen.

### Schwefel in Jod.

Zur Anwendung kam reiner präzipitierter Schwefel nach Überführung in Tablettenform. Er gab in gefrierendem und siedendem Jod übereinstimmende Werte.

Kryoskopische Bestimmungen von Schwefel in Jod.
$K = 204$. $M = S_8 = 256{,}5$.

| Versuchsserie 16 | Freies Jod g | g S Einzelmengen addiert | S in 100 g Jod | Erniedrigung | Gef. Konstante ber. $S_8$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,0722 | 0,144 | 0,163 | — | — |
| „ | 50 | 0,1338 | 0,403 | 0,214 | 205 | 255 |
| „ | 50 | 0,3253 | 0,795 | 0,533 | 210 | 249 |
| „ | 50 | 0,4850 | 1,114 | 0,802 | 212 | 247 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 209.
Mittelwert des gefundenen Mol.-Gew. = 250,3.

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **15**, 24 (1897).
[2]) Ztschr. f. phys. Chem. **46**, 863 (1903).

Ebullioskopische Bestimmungen von Schwefel in Jod.

$K = 105.$ $M = S_8 = 256{,}5.$

| Versuchs-serie 17 | Freies Jod g | g S Einzel-mengen addiert | S in 100 g Jod | Erhöhung | Gef. Konstante ber. $S_8$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,1860 | 0,372 | 0,175 | 120,6 | 223 |
| „ | 50 | 0,3376 | 0,675 | 0,320 | 121,4 | 221 |
| „ | 50 | 0,4856 | 0,971 | 0,461 | 121,5 | 221 |
| „ | 50 | 0,5631 | 1,13 | 0,534 | 121 | 222 |
| „ | 50 | 0,6810 | 1,36 | 0,645 | 121,4 | 221 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 121.
Mittelwert des gefundenen Mol.-Gew. = 221.6.

Die erhaltenen Werte zeigen, daß Schwefel sowohl in gefrierendem, wie auch in siedendem Jod große Moleküle, annähernd $S_8$, besitzt. Dieselben stimmen mit den in Schwefelkohlenstoff und anderen indifferenten Lösungsmitteln erhaltenen Molekulargewichten des Schwefels überein. In Übereinstimmung mit Boulouch,[1]) Smith und Carson,[2]) Ephraim[3]) und Olivari[4]) ist anzunehmen, daß sich Schwefel mit Jod nicht chemisch verbindet. (vgl. auch den Abschnitt Selen in Jod).

Im Anschluß an diese Versuche wurde noch eine kryoskopische Bestimmung in Jod mit einer andern Modifikation des Schwefels und zwar mit frisch dargestelltem, plastischen Schwefel ausgeführt. Auch hiermit erhielt man die großen Moleküle $S_8$.

[1]) Compt. rend. **136**, 1577 (1903).
[2]) Zeitschr. phys. Chem. **61**, 206 (1908).
[3]) Zeitschr. anorg. Chem. **58**, 338 (1908).
[4]) a. a. O.

Kryoskopische Bestimmungen von plastischem Schwefel in Jod.

$K = 204$. $M = S_8 = 256{,}5$.

| Versuchs-serie 18 | Freies Jod g | g S Einzel-mengen addiert | S in 100 g Jod | Erniedrigung | Gef. Konstante ber. $S_8$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,1540 | 0,308 | 0,320 | — | — |
| „ | 50 | 0,1272 | 0,562 | 0,208 | 209 | 249,5 |
| „ | 50 | 0,2354 | 0,779 | 0,390 | 212 | 246,3 |
| „ | 50 | 0,3559 | 1,02 | 0,591 | 213 | 245,7 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 211.
Mittelwert des gefundenen Mol.-Gew. = 247.

## Selen in Jod.

Selen ist bereits von Olivari[1]) in Jod kryoskopisch bestimmt worden. Er fand mit der von Timmermans zu hoch ermittelten Konstante 253,5 Werte, die dem Molekül $Se_2$ entsprachen. Obgleich er in der Versuchsreihe nur vier Erniedrigungen festgestellt hat, zeigen die von ihm gefundenen Molekularwerte auch eine steigende Tendenz.

Zur Anwendung kam reinstes, granuliertes Kahlbaumsches Selen. Dasselbe wurde fein zerrieben und teilweise direkt als Pulver, teilweise als zerteilte Tablettenstückchen dem Jod zugeführt. Beim Einwurf machte sich keine äußere Reaktionserscheinung zwischen Selen und Jod bemerkbar (vgl. dagegen Tellur und Jod, S. 79). Trotzdem sind die nachstehenden Versuche unter Annahme der Bildung von $Se_2J_2$ ausgerechnet, und das durch Selen gebundene Jod vom Lösungsmittel in Abzug gebracht worden.

[1]) a. a. O.

Man erhielt in gefrierendem und siedendem Jod nachstehende Werte:

Kryoskopische Bestimmungen von Selen in Jod.

$K = 204$. $M = Se_2 = 158{,}4$.

| Versuchsserie 19 | Freies Jod g | g Se Einzelmengen addiert | Se in 100 g Jod | Erniedrigung | Gef. Konstante ber. $Se_2$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 49,83 | 0,1097 | 0,22 | 0,436 | 314 | 105 |
| „ | 49,65 | 0,2195 | 0,442 | 0,793 | 284 | 114 |
| „ | 49,53 | 0,2909 | 0,587 | 1,021 | 275 | 117 |
| „ | 49,18 | 0,5120 | 1,04 | 1,661 | 253 | 128 |
| „ | 48,9 | 0,6868 | 1,405 | 2,161 | 244 | 133 |
| „ | 48,4 | 0,9903 | 2,05 | 2,971 | 229 | 141 |

Ebullioskopische Bestimmungen von Selen in Jod.

$K = 105$. $M = Se_2$ 158,4.

| Versuchsserie 20 | Freies Jod g | g Se Einzelmengen addiert | Se in 100 g Jod | Erhöhung | Gef. Konstante ber. $Se_2$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 48,87 | 0,0809 | 0,165 | 0,160 | 153 | 108 |
| „ | 48,66 | 0,2096 | 0,431 | 0,383 | 141 | 118 |
| „ | 48,49 | 0,3172 | 0,654 | 0,552 | 133,7 | 124 |
| „ | 48,15 | 0,5322 | 1,105 | 0,874 | 125 | 133 |
| „ | 47,84 | 0,7264 | 1,52 | 1,172 | 122 | 136 |
| „ | 47,38 | 1,011 | 2,13 | 1,548 | 115 | 144,5 |
| „ | 46,9 | 1,311 | 2,80 | 1,980 | 112 | 148,5 |

Aus den erhaltenen Werten ergibt sich, daß sowohl bei den kryoskopischen, wie auch ebullioskopischen Selenbestimmungen eine Aufspaltung der großen Moleküle etwa $Se_x$, die von Beckmann in Methylenjodid[1]) bei $-4°$ und in

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **46**, 853 (1903).

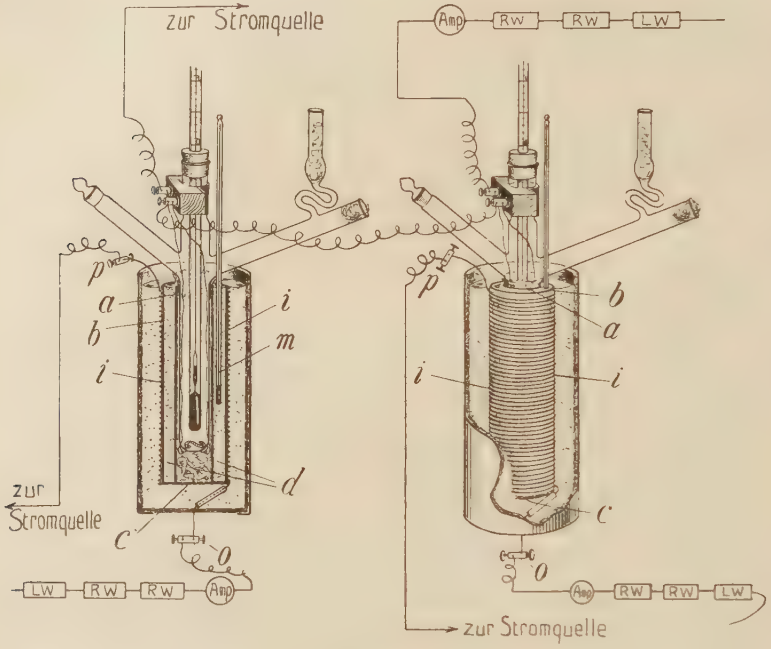
Phosphor[1]) bei +22° erhalten wurden, stattfindet, wodurch in konzentrierten Lösungen Werte von $Se_2$, in verdünnteren noch niedrigere Molekulargewichte erhalten werden. Da die Resultate in gefrierendem Jod sich mit denen in siedendem Jod decken, ist der Grad der Aufspaltung demnach mit der Temperatur (Jod Sdp. 184°, Smp. 114°) nicht veränderlich. Berücksichtigt man weiter, daß Deville und Troost bei der Dampfdichtebestimmung (also ohne Lösungsmittel) schon bei 860° das Selenmolekül merklich größer als $Se_2$ (nämlich $Se_{2\cdot 9}$) fanden, so erscheint es immerhin fraglich, ob allein durch die höhere Schmelztemperatur des Jods die weitgehende Aufspaltung des großen Selenmoleküls erklärt werden darf. Aus diesem Grunde machte sich die Forderung geltend, Molekulargewichtsbestimmungen mit Selen bei höherer Temperatur des Lösungsmittels auszuführen.

Man stellte zu diesem Zwecke Vorversuche in siedendem Methylenjodid (Sdp. 180°) an. Es zeigte sich jedoch, daß diese Substanz beim Sieden, selbst in der Kohlensäureatmosphäre, reichliche Jodmengen abschied und infolgedessen für ebullioskopische Bestimmungen nicht in Betracht kommen konnte. Weitere Versuche in Äthylenbromid, Anthracen, Naphtalin und Bromoform führten infolge geringer Löslichkeit des Selens in diesen Verbindungen ebenfalls zu keinem positiven Resultat. Dagegen zeigte amorphes Selen eine größere Löslichkeit in geschmolzenem Anthrachinon. In Anbetracht seines hohen Schmelzpunktes 277° erschien dasselbe als Lösungsmittel für die Ermittelung der Molekulargröße des Selens auf dem Wege der kryoskopischen Bestimmungen geeignet.

Zur Ausführung dieser Versuche war in Hinsicht der eventuell erhaltenen geringen Gefrierpunktsdepressionen das Einhalten einer möglichst konstanten Konvergenztemperatur im Gefrierrohr erforderlich. Infolge des sehr hohen Schmelz-

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **22**, 615 (1897).

punkts des Lösungsmittels konnte für den Außenmantel keine entsprechend hochsiedende Flüssigkeit mit gleichbleibendem Siedepunkt gefunden werden. Man sah sich schließlich gezwungen als Außenmantel einen passend konstruierten, elektrischen Ofen zu verwenden. Nach einigen Mißerfolgen, hervorgerufen durch unvorteilhafte Konstruktion, bediente man




Figur I.

sich mit Erfolg des nachstehend beschriebenen Ofens (vgl. Figur I):

Zwei 18 cm lange Messingröhren *a* und *b* von einem halben Millimeter Wandstärke, von denen die eine im äußeren Durchmesser 32 mm, die andere 60 mm maß, wurden ineinander gestellt und an dem unteren Ende *c* mit passend geschnittener Asbestpappe verschlossen. In der mittleren Röhre *a*, die mit dünnem Asbestpapier an der Innenseite überzogen war, saß

ebenfalls in einem Asbestpapierverschluß der Gefrierapparat. Der Raum *d* zwischen den beiden Messingröhren war mit feinem Eisenpulver angefüllt, worin ein Thermometer *m* eingelassen wurde. An der Außenseite *i* war das äußere Messingrohr gleichfalls mit dünnem Asbestpapier beklebt, über dasselbe waren 15 m Nickelindraht (Durchm. 0,3 mm) in gleichmäßigen Abständen, fest anliegend, gewickelt, dessen Enden *o* und *p* mittels Klemmschrauben mit den Drähten eines Stromkreises in Verbindung standen. Die ganze Anordnung hatte den Zweck, die Temperatur des durch den Strom geheizten Metallmantels unabhängiger von Stromschwankungen zu machen, als wie man dieses erreichen konnte, wenn man direkt über die mit dem Apparat in Verbindung stehende Messingröhre *b* den Strom leitete. Zugleich ermöglichte das im Eisenpulver befindliche Thermometer eine Kontrolle der eventuell eintretenden Temperaturschwankungen. Die Vorzüge dieser Anordnung zeigten sich sowohl bei den kryoskopischen als auch bei den späterhin beschriebenen ebullioskopischen Bestimmungen; es war mit dem Ofen möglich, selbst während zweistündiger Versuchsdauer, die Temperatur auf zehntel Grade konstant zu halten. Bei den kryoskopischen Versuchen war zur weiteren Kontrolle im Gefrierrohr über dem Lösungsmittel noch ein zweites Thermometer zum Ablesen der Konvergenztemperatur angebracht. An die äußere Messingröhre schloß sich eine $2^1/_2$ cm dicke Schicht Kieselguhr, der Außenmantel *r* des Ofens bestand aus Asbestpappe und darüber aus Aluminiumblech.

### *A. Versuche in Anthrachinon* $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$.

Das als Lösungsmittel angewandte Anthrachinon war ein reines Kahlbaumsches Präparat mit dem Schmelzpunkt 277°. Die Bestimmungen wurden in einem von der Abzweigungsstelle nach unten auf 18 cm verlängerten Beckmannschen Gefrierrohr, welches mit einem dreifach durchbohrten Kork-

stopfen verschlossen war, ausgeführt. In der mittleren Öffnung befand sich das Beckmannthermometer, in den seitlichen ein Handrührer und ein zweites in Grade geteiltes Thermometer. Vor der jeweiligen Bestimmung wurde das Anthrachinon in einem Paraffinölbade über seinen Schmelzpunkt, und zwar der Gleichmäßigkeit halber jedesmal auf 305°, erhitzt. Später vermied man das Ölbad und gebrauchte zu diesem Zweck einen zweiten elektrischen Ofen. Die zu bestimmenden Substanzen wurden in Form von Tablettenteilchen eingeworfen, bei den Selenversuchen stellte man dieselben aus amorphem Selen und Anthrachinon in quantitativem Verhältnis her. Als Außentemperatur im Ofen nahm man 277°, die durchschnittliche Unterkühlung betrug $^3/_{10}°$.

Man ermittelte zunächst mit reinstem Benzil die kryoskopische Konstante des Anthrachinons:

Kryoskopische Bestimmungen von Benzil in Anthrachinon.

$M = C_{14}H_{10}O_2 = 210.$

| Versuchsserie 21 | Ampère zur Heizung d. Ofens | Thermometer in Eisenpulver | Thermometer im Apparat | Lösungsmittel g | g Benzil Einzelmengen addiert | Benzil in 100 g Lösungsmittel | Erniedrigung | Gef. Konstante |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 0,78 | 277° | 266° | 12 | 0,0805 | 0,671 | 0,465 | 146 |
| „ | 0,78 | 277,5° | 267° | 12 | 0,1705 | 1,42 | 1,019 | 151 |
| „ | 0,78 | 277,5° | 266° | 12 | 0,2888 | 2,41 | 1,660 | 145 |
| „ | 0,78 | 277,5° | 266,5° | 12 | 0,3684 | 3,07 | 2,160 | 151 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 148.

Die als Mittelwert erhaltene Zahl 148 wurde als kryoskopische Konstante bei den folgenden Molekulargewichtsbestimmungen von Schwefel und Selen in gefrierendem Anthrachinon der Berechnung zugrunde gelegt.

Kryoskopische Bestimmungen von Schwefel in Anthrachinon.

$K = 148$. $M = S_8 = 256{,}5$.

| Versuchsserie 22 | Ampère zur Heizung d. Ofens | Thermometer im Eisenpulver | Thermometer im Apparat | Lösungsmittel g | g S Einzelmengen addiert | S in 100 g Lösungsmittel | Erniedrigung | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 0,8 | 277° | 266° | 12 | 0,1085 | 0,904 | 0,590 | 227 |
| „ | 0,79 | 277° | 265° | 12 | 0,2816 | 2,346 | 1,415 | 245 |
| „ | 0,79 | 276,5° | 265° | 12 | 0,3881 | 3,234 | 1,850 | 259 |
| „ | 0,79 | 276,7° | 264° | 12 | 0,4924 | 4,103 | 2,300 | 264 |

Mittelwert des gefundenen Mol.-Gew. für $S_8 = 249$.

Kryoskopische Bestimmungen von amorphem Selen in Antrachinon.

$K = 148$. $M = Se_8 = 633{,}6$.

| Versuchsserie 23 | Ampère zur Heizung d. Ofens | Thermometer im Eisenpulver | Thermometer im Apparat | Lösungsmittel g | g Se Einzelmengen addiert | Se in 100 g Lösungsmittel | Erniedrigung | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 0,78 | 277° | 266° | 14,9 | 0,0373 | 0,250 | 0,064 | 579 |
| „ | 0,78 | 277,5° | 267° | 15,3 | 0,0789 | 0,516 | 0,129 | 592 |
| „ | 0,78 | 277,5° | 267° | 15,6 | 0,1145 | 0,734 | 0,176 | 617 |
| „ | 0,78 | 277,5° | 267,5° | 16,0 | 0,1573 | 0,983 | 0,235 | 619 |

Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts für $Se_8 = 602$.

Aus den erhaltenen Werten ergibt sich, daß sowohl dem Schwefel, wie auch dem Selen die großen Molekularwerte $S_8$ (ber. = 256,5) gleich 249 und $Se_8$ (ber. = 633,6) gleich 602 als Durchschnittswerte in gefrierendem Anthrachinon zukommen. Es zeigt sich also, daß die großen Selenmoleküle selbst bei einer Temperatur von über 300° nicht in $Se_2$-Moleküle, wie beim Jod, aufgespalten werden, vorausgesetzt, daß nicht etwa bei den vorliegenden Versuchen die gelöste Substanz in Vereinigung mit dem Lösungsmittel als feste Lösung ausfällt und dadurch zu hohe

Molekularwerte vortäuscht. Um diesen Einwand zu beseitigen, war erforderlich, die Selenbestimmungen auch nach der ebullioskopischen Methode in einem hochsiedenden Lösungsmittel auszuführen. Qualitative Vorversuche zeigten, daß amorphes Selen in siedendem Diphenyl eine für diesen Zweck augenscheinlich genügende Löslichkeit aufwies.

*B. Versuche in Diphenyl* $(C_6H_5)_2$.

Zur Anwendung kam reinstes Diphenyl Kahlbaum (Sdp. 255°.) Den elektrischen Ofen stellte man durch Stromregulierung auf dieselbe Temperatur ein. Das Diphenyl wurde, nachdem es im Ofen geschmolzen war, durch einen 2 Ampère starken Stromkreis (Heizspirale im Siedeapparat 200 mm lang, 0,1 mm stark) gesotten. Die Asbestpapierverkleidungen an der Innenseite der Messingröhre a und an der Außenseite der Röhre b waren eine genügende Isolation, die beiden Stromkreise von einander getrennt zu halten. Zum gleichmäßigen Sieden des Lösungsmittels bedurfte es weder Füllmaterial, noch Kühlvorrichtung im Apparat.

Auch hier wurden zuerst Konstantenbestimmungen mit Benzil ausgeführt. Man erhielt damit nachstehende, sehr übereinstimmende Werte:

Ebullioskopische Bestimmungen von Benzil in Diphenyl.

$M = C_{14}H_{10}O_2 = 210.$

| Versuchsserie 24 | Ampère zur Heizung des Ofens | Thermometer im Eisenpulver | Lösungsmittel g | g Benzil-Einzelmengen addiert | Benzil in 100 g Lösungsmittel | Erhöhung | Gef. Konstante |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 0,67 | 255° | 20 | 0,1338 | 0,669 | 0,190 | 59,6 |
| „ | 0,67 | 254,7° | 20 | 0,2274 | 1,137 | 0,320 | 59,1 |
| „ | 0,67 | 254,8° | 20 | 0,3251 | 1,625 | 0,460 | 59,4 |
| „ | 0,67 | 254,9° | 20 | 0,4271 | 2,135 | 0,600 | 59 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 59,3.

Die als Durchschnittswert mit Benzil in siedendem Diphenyl erhaltene Konstante 59,3 wurde bei den nachstehenden ebullioskopischen Bestimmungen von Schwefel und Selen in Diphenyl der Berechnung der erhaltenen Molekulargröße zugrunde gelegt.

Ebullioskopische Bestimmungen von Schwefel in Diphenyl.

$K = 59{,}3$. $M = S_8 = 256{,}5$.

| Versuchsserie 25 | Ampère zur Heizung des Ofens | Thermometer im Eisenpulver | Lösungsmittel g | g S Einzelmengen addiert | S in 100 g Lösungsmittel | Erhöhung | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 0,67 | 254,3 | 20 | 0,1840 | 0,92 | 0,202 | — |
| „ | 0,67 | 255 | 20 | 0,2237 | 2,04 | 0,265 | 251 |
| „ | 0,67 | 255 | 20 | 0,3875 | 2,86 | 0,480 | 240 |
| „ | 0,67 | 255 | 20 | 0,5643 | 3,74 | 0,711 | 235 |
| „ | 0,67 | 255 | 20 | 0,6936 | 4,39 | 0,872 | 236 |

Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts für $S_8 = 240{,}5$.

Figur 2.

Bei den Selenbestimmungen in siedendem Diphenyl erschien es ratsam, in Anbetracht der beschränkten Löslichkeit des Selens und in Voraussetzung der durch große Selenmoleküle bedingten kleinen Erhöhungen, sich eines Kontrollapparates zu bedienen, um von eventuellen Druckschwankungen unabhängig zu sein. Es wurde zu diesem Zwecke ein zweiter, dem ersten Modell genau nachgebildeter elektrischer Ofen konstruiert, der durch einen zweiten Stromkreis geheizt wurde. Die Heizspiralen der beiden Siedeapparate waren jedoch in einen Stromkreis geschaltet (vergl. Figur 1). Die im Eisenpulvermantel der beiden Öfen befindlichen Thermometer hatte man vorher bei 255°

auf ihre genaue Übereinstimmung geprüft, auch die zur Bestimmung dienenden Beckmann-Thermometer waren von der Firma Götze möglichst übereinstimmend konstruiert und wegen der hohen Temperatur mit Stickstoff gefüllt worden. Um weite Kapillaren nehmen zu können, und das Eindringen von Gas in das untere Gefäß *A* zu erschweren, wurde über dem letzteren die Erweiterung *B* angebracht (vergl. Figur 2). Das frisch bereitete amorphe Selen wurde, mit Diphenyl gemischt, in Tablettenform gepreßt. Die Wartezeit bei jeder einzelnen Erhöhung nach Einwurf der Substanz betrug 30 Minuten.

Ebullioskopische Bestimmungen von amorphem Selen in Diphenyl.

$K = 59{,}3$. $M = Se_8 = 633{,}6$.

| Versuchsserie 26 | Ampère zur Heizung d. Ofens | Thermometer im Eisenpulver | Lösungsmittel g | g Selen Einzelmengen addiert | Selen in 100 g Lösungsmittel | abgelesene Erhöhung | Korrektur aus dem Druck | Gesamterhöhung mit Korrektur | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 0,67 | 254,5 | 20,1 | 0,0531 | 0,264 | +0,026 | 0 | 0,026 | 692 |
| „ | 0,67 | 255 | 20,32 | 0,1131 | 0,557 | +0,048 | 0 | 0,048 | 688 |
| „ | 0,67 | 255 | 20,62 | 0,1541 | 0,747 | +0,066 | 0,003 | 0,063 | 703 |
| 27 | 0,67 | 255,5 | 20,2 | 0,0436 | 0,216 | —0,003 | +0,024 | 0,021 | 610 |
| „ | 0,67 | 255,5 | 20,31 | 0,0880 | 0,433 | —0,017 | +0,059 | 0,042 | 611 |
| „ | 0,67 | 255 | 20,39 | 0,1313 | 0,644 | —0,023 | +0,084 | 0,061 | 626 |

Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts für $Se_8$ aus beiden Versuchsserien = 640.

Da der Siedepunkt des Diphenyls 255° über dem Schmelzpunkt des metall. Selens 217° liegt, so mußten auch mit der metallischen Selenmodifikation dieselben Molekularwerte wie mit der amorphen in Diphenyl erhalten werden. Reines, metallisches Selen wurde fein verrieben, mit Diphenyl gemischt und in Tablettenform überführt. Auch hier hielt man bei jeder einzelnen Erhöhung die Wartezeit von 30 Minuten ein.

Ebullioskopische Bestimmungen von metallischem Selen in Diphenyl.

$K = 59{,}3$. $M = Se_8 = 633{,}6$.

| Versuchsserie 28 | Ampère zur Heizung d. Ofens | Thermometer im Eisenpulver | Lösungsmittel g | g Selen Einzelmengen addiert | Selen in 100 g Lösungsmittel | Abgelesene Erhöhung | Korrektur aus dem Druck | Gesammterhöhung mit Korrektur | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 0,67 | 255° | 21,0 | 0,0500 | 0,238 | —0,033 | +0,054 | 0,021 | 672 |
| „ | 0,67 | 255° | 22,0 | 0,0990 | 0,450 | —0,059 | +0,099 | 0,040 | 667 |

Mittelwert des gefundeneu Molekulargewichts für $Se_8 = 669$.

Auch in siedendem Diphenyl zeigt sowohl Schwefel, wie auch Selen das Molekulargewicht $S_8$, respektive $Se_8$. Als gefundener Mittelwert ergibt sich für Schwefel ($S_8$ ber. = 256,5) die Zahl 240,5; für Selen ($Se_8$ ber. 633,6) erhält man mit der amorphen Modifikation den Wert 640, mit der kristallinischen den Wert 669.

Fassen wir die durch Molekulargewichtsbestimmungen von Schwefel und Selen erhaltenen Resultate zusammen, so sehen wir, daß Schwefel durchgängig große Moleküle $S_8$ aufweist, die er auch in gefrierendem und siedendem Jod beibehält. Selen zeigt ebenfalls in Lösungsmitteln bei tiefen, wie auch hohen Temperaturen $Se_8$-Moleküle, dieselben werden jedoch in Jod zu $Se_2$ aufgespalten. Der Grad der Aufspaltung ist auch in diesem Lösungsmittel unabhängig von der Temperatur, man erhält in gefrierendem, wie in siedendem Jod dieselben Zahlen. Es ist hiermit wohl zweifellos bewiesen, daß diese Aufspaltung einzig und allein auf einer Funktion des Jods beruht, und daraus ergibt sich als eine naheliegende Folgerung die Annahme, daß diese Funktion des Jods in einer Verbindungsfähigkeit mit Selen besteht. Gegen diese Ansicht spricht aber eine Arbeit von Pellini und Pedrina,[1]) die bei

[1]) Rend. Acc. Linc. 17 II, Ser. 5 (1908), 78.

Bestimmung der vollständigen Schmelzkurven von Jod und Selen keine Anzeichen für eine Verbindung fanden. Es mußte daher noch nach weiteren Beweisen, die für eine Selenjodverbindung sprechen, gesucht werden.

Es wird später in dieser Arbeit gezeigt, daß dem Tellur in Jod, mit dem es zweifellos eine Verbindung eingeht, wie dem Selen Molekularwerte gleich $Te_2$ zukommen. Leider war es nicht möglich mit Tellur infolge seiner Unlöslichkeit analoge Versuche in Anthrachinon und Diphenyl auszuführen.

### *C. Versuche in Schwefelkohlenstoff ($CS_2$).*

Nachdem Beckmann das erste Mal gezeigt hat,[1]) daß die violetten Jodlösungen freies Jod, die braunen dagegen Jod in Verbindung mit dem Lösungsmittel enthalten, kann eine Farbenänderung der violetten Jodlösungen umgekehrt zur Beurteilung benutzt werden, ob bei einer Reaktion das Jod mit einem zweiten, zugesetzten Körper in Bindung tritt.[2]) Von diesem Gesichtspunkt aus stellte man folgende Versuche an:

In Schwefelkohlenstoff, der nach dem Verfahren von Obach[3]) gereinigt worden war, wurden einige Kristalle Jod gelöst, so daß die Lösung die charakteristische violette Jodfärbung annahm, aber noch durchsichtig blieb. Gab man nun zu dieser Lösung etwas präzipitierten Schwefel, so erfolgte weder in der Kälte, noch beim Sieden irgendwelche Farbenänderung; der violette Grundton des Jods blieb völlig erhalten. Nahm man jedoch an Stelle des Schwefels gepulvertes metallisches Selen und setzte dieses einer zweiten Jod-Schwefelkohlenstofflösung zu, so verschwand bereits beim Umschütteln in der

[1]) Vgl. Liebigs Annalen. **367** (1909), 271—303.

[2]) Vgl. Lachmann, Chem. Zentralbl. 1903 I, 617; Hantzsch und Vagt, Zeitschr. phys. Chem. **38** (1901), 727; Stroemholm, Zeitschr. phys. Chem. **44** (1903), 721.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. **26** (1882), 299.

Kälte die violette Jodfarbe und ging in eine rotbraune Färbung über, die durch Erhitzen noch intensiver wurde. Analoge Versuche wurden auch in Tetrachlorkohlenstoff $CCl_4$ und in Petroläther ausgeführt. Auch in diesen Lösungsmitteln zeigte Jod dasselbe Verhalten; mit Schwefel erfolgte keine Reaktion, der Farbumschlag mit Selen war in Tetrachlorkohlenstoff scharf, in Petroläther jedoch nur in konzentrierter Lösung deutlich sichtbar.

Um bei diesen Farbreaktionen nicht etwa optischen Täuschungen unterworfen zu werden, muß man mit einer metallischen Selenmodifikation arbeiten, die sowohl in Schwefelkohlenstoff, wie in den andern Lösungsmitteln auch bei längerem Sieden völlig unlöslich ist. Man erhält dieselbe, wenn man granuliertes Selen im Wasserstoffstrom über seinen Schmelzpunkt bis etwa 300° erhitzt, die Schmelze 20—30 Minuten dieser Temperatur aussetzt und sie dann langsam im Wasserstoffstrom erkalten läßt. Diese sogenannte „metallische, in $CS_2$ unlösliche Modifikation des Selens“ [1]) enthält noch stets 0,8 bis 1,2 Prozent in $CS_2$ lösliches Selen, welches reinem Schwefelkohlenstoff eine deutliche Gelbfärbung erteilt. Um den löslichen Teil zu entfernen, wurde die erkaltete Selenschmelze sorgfältig zerrieben und in einem geeigneten Extraktionsgefäß mit Schwefelkohlenstoff so lange extrahiert, bis auch nach längerem Sieden weder durch Farbe, noch durch Reaktion nachweisbare Selenmengen in Lösung gingen.

Als mit der so erhaltenen, in $CS_2$ völlig unlöslichen Selenmodifikation die oben beschriebenen Farbreaktionen ausgeführt wurden, zeigte sich, daß in dem rotbraun gefärbten Filtrat Selen, welches durch die Anwesenheit von Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst war, qualitativ nachgewiesen werden konnte. Das Selen besitzt auch in diesem Fall ein mit dem Tellur sehr übereinstimmendes Verhalten, denn die Farbreaktionen mit

[1]) Vgl. Gmelin Krauts, Handbuch d. anorg. Chem. I[1], 727, 728, 883.

Tellur (vgl. S. 81) zeigten ebenfalls, daß die in $CS_2$ unlösliche Tellurmodifikation in Jod-Schwefelkohlenstoff teilweise in Lösung ging.

Man versuchte nun weiter, auf dem Wege der Molekulargewichtsbestimmung Aufklärung über die Löslichkeit des Selens in einer Jod-Schwefelkohlenstofflösung zu erhalten. Zu diesem Zweck erschien es wünschenswert, zuerst die Maximallöslichkeit von amorphem Selen und die eventuell damit verbundene Maximalerhöhung in siedendem Schwefelkohlenstoff zu bestimmen, und dann weiter zu zeigen, ob durch Hinzugabe von amorphem Selen in einer siedenden Jod-Schwefelkohlenstofflösung auf eine Änderung des im Lösungsmittel vorhandenen Molekularzustands geschlossen werden konnte. Bei der Ausführung dieser Bestimmungen verfuhr man folgendermaßen:

Man bediente sich zweier Siedeapparate, welche beide durch einen 1,5 Ampère starken Stromkreis — vgl. die Versuchsserien 26, 27, 28 in siedendem Diphenyl — geheizt wurden. (Heizspiralen 200 mm lang 0,1 mm stark). Der eine Apparat diente für die Versuche, der andere als Kontrollapparat, um bei den voraussichtlich geringen Erhöhungen unabhängig von Druckschwankungen zu sein. Als Füllmaterial in den Apparaten verwandte man eine 2,7 cm hohe Schicht von Granaten, als Siedeflüssigkeit im Außenmantel gebrauchte man Schwefelkohlenstoff. Der als Lösungsmittel angewandte Schwefelkohlenstoff war nach Obach gereinigt und von den letzten Feuchtigkeitsspuren befreit.

Nach Zugabe eines Überschusses von völlig trocknem amorphen Selen nahm der Schwefelkohlenstoff eine pomeranzengelbe Farbe an. Dieselbe ging bei längerem Sieden in einen helleren, mehr gelben Farbton über, augenscheinlich durch Umwandlung der amorphen Selenmodifikation in die kristallinische. Selbst nach zweistündigem Sieden konnte keine Erhöhung konstatiert werden.

| | |
|---|---|
| Einstellung des Kontrollapparats | 3,137 |
| Nach zweistünd. Sieden erhalt. Einstell., bedingt durch Druckschwankungen | 3,126 |
| Differenz: | 0,011 |

| | |
|---|---|
| Einstellung des Versuchsapparats | 4,680 |
| Nach zweistünd. Sieden erhaltene Einstellung | 4,669 |
| | − 0,011 |
| Korrektur | + 0,011 |
| Gesamterhöhung | 0,000. |

Die quantitative Bestimmung des während der Versuchsdauer in siedendem Schwefelkohlenstoff gelösten Selens zeigte, daß 16,5 g $CS_2$ nur 0,0147 g Se enthielten.[1]) Unter Annahme des Vorhandenseins von $Se_8$-Molekülen im Lösungsmittel würde diese Substanzmenge einer Erhöhung von 0,00335° entsprechen. Da jedoch bei dieser Versuchsanordnung die Fehlergrenze $^3/_{1000}{}^0$ beträgt, würde eine derartig kleine Erhöhung, auch wenn man sie konstatiert hätte, für eine Berechnung des Molekularwertes nicht in Betracht kommen.

Im Anschluß daran wurde der Versuch ausgeführt, ob durch Hinzugabe von Selen zu einer siedenden Jod-Schwefelkohlenstofflösung eine Änderung des Siedepunkts verursacht würde.

| | |
|---|---|
| Einstellung des Kontrollapparats | 4,669 |
| „ | 4,661 |
| Differenz durch den Druck | 0,008 |

| | |
|---|---|
| Einstellung des Versuchsapparats | 3,126 |
| + 0,0951 Jod | 3,161 |
| erhaltene Erhöhung | 0,035 |
| Korrektur | + 0,008 |
| Gesamterhöhung des Jods | = 0,043 |

[1]) Vgl. Gmelin Krauts I 1, 720 nach Mitscherlich Löslichkeit v. amorph. Se in $CS_2$ 1 : 1000 b. 46°.

Nach 30 Minuten Wartezeit:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Einstellung des Kontrollapparats | 4,661 | Einstellung des Versuchsapparats | 3,161 |
| Einstellung nach einer Stunde, bedingt durch Druckschwankungen | 4,640 | + 0,1031 amorph. Selen | 3,139 |
| Differenz | 0,021 | Differenz | —0,022 |
| | | Korrektur | + 0,021 |
| | | Gesamterhöhung | —0,001 |

Augenscheinlich rief das hinzugefügte Selen keine kontrollierbare Änderung im Molekularzustand des Lösungsmittels hervor.

Wenn es auch nicht möglich war, auf diesem Wege den Vorgang der Farbreaktionen zwischen Selen und Jod in Schwefelkohlenstoff zu erkennen, so sprechen doch allein schon die äußeren Reaktionserscheinungen entschieden für eine Verbindungsfähigkeit der beiden Elemente; unterstützt wird diese Ansicht durch die analogen Vorgänge, die man zwischen Tellur und Jod fand.

*D. Versuche mit Schmelzgemischen von Selen und Jod.*

Schneider[1]) glaubt das Selenjodür $Se_2J_2$ durch Einwirken von Jodäthyl auf Selenbromür erhalten zu haben. Der Schmelzpunkt der aus dem Reaktionsgemisch abgeschiedenen schwarzen Substanz lag bei 68—70°. Auch durch bloßes Zusammenreiben von Selen und Jod in gewogenem Verhältnis erhielt er ein weiches, knetbares Produkt, das nach dem Erstarren ebenfalls bei 70° schmolz. Er fand weiter, daß durch Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff u. a., aus diesen Verbindungen sämtliches Jod entzogen werden konnte. Mit Wasser setzte sich diese Substanz im Sinne der Gleichung von Berzelius um:

[1]) Poggendorfs Annalen **129**, 627 (1866).

$$2\,Se_2J_2 + 2\,H_2O = 3\,Se + SeO_2 + 4\,HJ.$$

jedoch war diese Umsetzung nach seiner Ansicht keine vollständige. In konzentrierter, wässriger Lösung sollte der Jodwasserstoff auf die selenige Säure unter Bildung von Selentetrajodid reagieren.

Im Anschluß an diese Beobachtungen stellte man nun folgende Versuche an:

In einem Paraffinölbade, daß über den Siedepunkt des Jods auf etwa 200° erhitzt wurde, schmolz man in Gefäßen mit Kohlensäureatmosphäre einerseits Schwefel mit Jod im berechneten Verhältnis $SJ_4$, andererseits Selen mit Jod im Verhältnis $SeJ_4$ zusammen. Nach dem Erkalten wurden die Schmelzgemische sorgfältig zerrieben, und das Jod in einem geeigneten Extraktionsapparat durch siedende Lösungsmittel extrahiert, und zwar bediente man sich bei der Schwefel-Jodschmelze des Methylalkohols, bei der Selen-Jodschmelze des Schwefelkohlenstoffs, später des Petroläthers.

Es zeigte sich nun, daß dem aus Schwefel und Jod bestehenden Schmelzgemisch schon nach kurzer Zeit sämtliches Jod durch Methylalkohol entzogen wurde, während in der Selen-Jodschmelze nicht unbeträchtliche, durch deutliche Reaktionen[1]) nachweisbare Jodmengen gebunden blieben. Dieselben erteilten jedoch auch bei stundenlangem Sieden in Schwefelkohlenstoff oder Petroläther dem Lösungsmittel keine Jodfärbung mehr. Die extrahierte Schmelze hatte den Schmelzpunkt 215°, quantitative Bestimmungen zeigten, daß in 0,5 g Schmelzgemisch etwa 0,05° Jod enthalten waren. Nach vierstündigem Erhitzen mit Wasser im Bombenrohr auf 250° erhielt man eine scheinbar unveränderte, wasserklare Flüssigkeit

[1]) Die extrahierte Schmelze zeigte erstens beim Erhitzen im Glührröhrchen Abgabe von Joddämpfen und zweitens färbte sie, in Kalilauge gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und durch metall. Zink reduziert, beim Schütteln mit Chloroform letzteres violett.

und einen schwarzen Rückstand. Die qualitative Untersuchung ergab, daß die Flüssigkeit stark sauer reagierte, und daß in derselben selenige Säure und Jodwasserstoff gelöst waren. Der schwarze Rückstand bestand nur aus Selen, Jod war in ihm nicht mehr nachzuweisen.

Die quantitative Bestimmung ergab nachstehende Zahlen:

Angewandte Substanz 0,5000.

Nach 4stündig. Erhitzen mit $H_2O$: Selen im Rückstand } 0,4492
Aus der Lösung mit Hydrazinsulfat reduz. Selen }

Gefälltes Silberjodid 0,0909 = J 0,0491

Gesamtmenge = 0,4988.

Es zeigte sich also, daß sämtliches Jod als Jodwasserstoff in Lösung gegangen war. Infolgedessen war es möglich, die weiteren quantitativen Bestimmungen der Schmelzgemische auf diesem Wege auszuführen.

Schmelzen von Selen mit überschüssigem Jod (0,5 g Se + 35 g J) ergaben nach der Extraktion mit Petroläther annähernd gleiche Resultate; in 0,3 Schmelzgemisch fand man 0,0340 Jod.

Auch die im Verhältnis $Se_2J_2$ dargestellte und gleichfalls mit Petroläther extrahierte Schmelze führte nach der Zersetzung mit Wasser im Bombenrohr zu folgenden Zahlen:

Angewandte Substanz 0,5100.

Nach 4stündig. Erhitzen mit $H_2O$: Selen im Rückstand } 0,4650
Aus der Lösung mit Hydrazinsulfat reduz. Se }

Gefälltes Silberjodid 0,0937 = J 0,0506

Gesamtmenge = 0,5156.

Da es nun wichtig war zu erfahren, ob man gleiche Mengen zugesetztes freies Jod ebenfalls durch Selen und Wasser bei denselben Bedingungen in Jodwasserstoff überführen konnte, wurden 0,45 g feingepulvertes Selen mit 0,05 Jod im Bombenrohr 4 Stunden lang auf 250° erhitzt. Nach er-

folgtem Erkalten zeigte sich, daß die Flüssigkeit nicht farblos, sondern deutlich gelb gefärbt war. Dieselbe reagierte schwach sauer, geringe Mengen selenige Säure und Jodwasserstoff waren in ihr nachzuweisen, doch war der größere Teil des Jods unverändert geblieben.

Es liegt demnach augenscheinlich in dem extrahierten Schmelzgemisch von Selen und Jod eine Mischung von metallischem Selen im Überschuß und einer Verbindung, vermutlich $Se_2J_2$, vor.

Gegen die Annahme einer festen Lösung spricht erstens der Umstand, daß dem Schmelzgemisch durch Extraktionsmittel das Jod nur bis zu einer gewissen Grenze entzogen werden konnte — eine Erscheinung, die bis jetzt bei festen Lösungen noch nicht beobachtet worden ist, — und zweitens die völlige Umsetzung der extrahierten Schmelze mit Wasser.

Die in dieser Arbeit über Selen in Jod erzielten Resultate weisen sämtlich auf eine Verbindung zwischen Selen und Jod hin. Sowohl in gefrierendem, wie in siedendem Jod ist das Selen an das Lösungsmittel gebunden. Daß Pellini und Pedrina durch die bei der Schmelzkurvenbestimmung des Selens und Jods erhaltenen Werte zu einer entgegengesetzten Schlußfolgerung kamen, macht eine Revision ihrer Angaben wünschenswert.

### Tellur in Jod.

Im Anschluß an die Versuche mit Schwefel und Selen erschien es notwendig, auch das Verhalten des Tellurs in Jod kennen zu lernen.

Die ersten Versuche wurden mit einem frisch bezogenen, als „reinstes amorphes Tellur »Merck«“ bezeichneten Präparat ausgeführt. Man schüttete dasselbe direkt als Pulver mittels einer langen Glasröhre in das Jod ein. Da die dem Selenjodür $Se_2J_2$ analoge Tellurverbindung $Te_2J_2$ nicht bekannt

ist,[1]) sind die erhaltenen Werte unter Annahme der Bildung von $Te_2J_8$ berechnet worden.

Kryoskopische Bestimmungen von amorph. Tellur (Merck) in Jod.

$K = 204$. $M = Te_2 = 255{,}2$.

| Versuchs-serie 29 | Freies Jod g | g Te Einzel-mengen addiert | Te in 100 g Jod | Erniedrigung | Gef. Konstante ber. $Te_2$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 49,54 | 0,1150 | 0,232 | 0,101 | 111 | 469 |
| „ | 49,28 | 0,1797 | 0,365 | 0,161 | 113 | 462 |
| „ | 49,05 | 0,2407 | 0,491 | 0,216 | 112 | 464 |
| „ | 48,64 | 0,3419 | 0,703 | 0,316 | 115 | 454 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 113

Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts für $Te_2$ = 462.

Ebullioskopische Bestimmungen von amorph. Tellur (Merck) in Jod.

$K = 105$. $M = Te_2 = 255{,}2$.

| Versuchs-serie 30 | Freies Jod g | g Te Einzel-mengen addiert | Te in 100 g Jod | Erhöhung | Gef. Konstante ber. $Te_2$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 49,55 | 0,1122 | 0,226 | 0,036 | 40,6 | 660 |
| „ | 49,15 | 0,2132 | 0,434 | 0,076 | 44,7 | 599 |
| „ | 48,71 | 0,3227 | 0,662 | 0,115 | 44,3 | 605 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 43,2

Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts für $Te_2$ = 621.

Dagegen gab ein zu gleicher Zeit bezogenes „reinstes kristallinisches Tellur Merck“ bedeutend größere Erhöhungen.

[1]) Vgl. Dammer, Handbuch d. anorg. Chemie I, 728.

Ebullioskopische Bestimmungen von kristall. Tellur (Merck) in Jod.

$K = 105$. $M = Te_2 = 255{,}2$.

| Versuchs-serie 31 | Freies Jod g | g Te Einzel-mengen addiert | Te in 100 g Jod | Erhöhung | Gef. Konstante ber. $Te_2$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 49,53 | 0,1176 | 0,237 | 0,127 | 136,5 | 196 |
| „ | 49,16 | 0,2114 | 0,430 | 0,230 | 136,5 | 196 |
| „ | 48,80 | 0,3019 | 0,619 | 0,312 | 128,7 | 208 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 134

Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts für $Te_2 = 200$.

Da man nach diesen untereinander stark abweichenden Resultaten das unterschiedliche Verhalten der beiden Tellure mit ihrer verschiedenen Modifikation begründen zu können glaubte, so überführte man durch Schmelzen in einem Rosetiegel im Wasserstoffstrome amorphes Tellur Merck in die kristallinische Modifikation. Die erhaltene, silberweiße kristallinische Substanz wurde im Porzellantiegel zerrieben, in Tablettenform gepreßt und als zerteilte Stücke eingeworfen. Man erhielt mit ihr nachstehende Werte:

Ebullioskopische Bestimmungen von aus amorph. in kristall. umgew. Tellur (Merck) in Jod.

$K = 105$. $M = Te_2 = 255{,}2$.

| Versuchs-serie 32 | Freies Jod g | g Te Einzel-mengen addiert | Te in 100 g Jod | Erhöhung | Gef. Konstante ber. $Te_2$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 49,56 | 0,1102 | 0,222 | 0,125 | 143 | 187 |
| „ | 49,16 | 0,2110 | 0,429 | 0,260 | 155 | 173 |
| „ | 48,74 | 0,3172 | 0,651 | 0,405 | 159 | 169 |
| „ | 48,35 | 0,4143 | 0,857 | 0,510 | 152 | 176 |
| „ | 47,94 | 0,5176 | 1,08 | 0,602 | 142 | 180 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 150

Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts für $Te_2 = 177$.

Die erhaltenen Konstanten stimmten also mit den bereits gefundenen, höheren Werten der kristallinischen Modifikation annähernd überein. Es schien demnach hier tatsächlich eine Abhängigkeit des Molekulargewichts von der Modifikation im Spiele zu sein. Eingehendere Betrachtungen zeigten jedoch, daß der Grund dieser Abweichungen nicht in der Verschiedenheit der Modifikation, sondern in einem hohen Oxydgehalt des amorphen Tellurs bestand.

Zur Bestimmung des Telluroxyds im amorphen Tellur bediente man sich einer gewogenen, in der Mitte kugelförmig erweiterten Glasröhre. In derselben erhitzte man eine bestimmte Menge Tellur vorsichtig in einem trockenen Wasserstoffstrome; das gebildete Wasser wurde durch eine vorgeschaltete Chlorcalciumröhre absorbiert. Aus dem Gewichtsverluste des Tellurs und der gefundenen Wassermenge mußte sich alsdann ein übereinstimmendes Resultat des Sauerstoffgehalts ergeben. Zu beachten war bei dieser Bestimmung, daß man das Tellur nicht zu stark erhitzte, um die Bildung von Tellurwasserstoff zu vermeiden. Man erhielt nachstehende Resultate:

**I. Bestimmung.**

| | |
|---|---|
| Abgewogenes Tellur | = 0,4512 g |
| nach der Reduktion | = 0,3968 g |
| Differenz (augensch. Verlust an O) | = 0,0544 g |
| Gefundenes Wasser | = 0,0614 g |
| entspricht O | = 0,0545 g |

**II. Bestimmung.**

| | |
|---|---|
| Abgewogenes Tellur | = 0,4780 g |
| nach der Reduktion | = 0,4194 g |
| Differenz (Verlust an O) | = 0,0586 g |
| Gefundenes $H_2O$ | = 0,0662 g |
| entspricht O | = 0,0589 g |

Die beiden Bestimmungen zeigten, daß das amorphe Tellur Merck aus 40% Tellur und 60% Telluroxyd bestand, wo-

durch, infolge der geringen Löslichkeit des Oxyds in Jod, die niedrigen Werte erhalten wurden. Da sich nach Gutbier[1]) die amorphe Modifikation des Tellurs außerordentlich leicht oxydiert, besonders bei Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren, so gebrauchte man fortan zu den weiteren Bestimmungen in Jod nur die kristallinische Form, die man vorher nochmals durch Schmelzen und Sublimieren im Wasserstoffstrome gereinigt und reduziert hatte. Man erhielt mit diesem Präparat nachstehende Werte.

Kryoskopische Bestimmungen von kristall. Tellur (Merck) in Jod.

$K = 204$ $M = Te_2 = 255{,}2$.

| Versuchs-serie 33 | Freies Jod g | g Te Einzel-mengen addiert | Te in 100 g Jod | Erniedrigung | Gef. Konstante ber. $Te_2$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 49,61 | 0,1003 | 0,202 | 0,290 | 366 | 142 |
| „ | 49,15 | 0,2142 | 0,436 | 0,595 | 348 | 149 |
| „ | 48,64 | 0,3416 | 0,702 | 0,885 | 322 | 162 |
| „ | 48,28 | 0,4323 | 0,895 | 1,083 | 309 | 169 |
| „ | 47,89 | 0,5307 | 1,108 | 1,250 | 288 | 181 |

Bei diesem kryoskopischen Versuch wurde das abgewogene Tellur als Pulver in das Jod eingeschüttet, man beobachtete hierbei, sobald das Tellur mit dem flüssigen Jod in Berührung kam, eine stark exotherme Reaktion, die sich durch lautes Zischen und Ansteigen des eingestellten Quecksilberfadens um mehrere Grade bemerkbar machte. Durch dieses charakteristische Verhalten, das sich bei jedem neuen Substanzeinwurf wiederholte, zeigte das Tellur deutlich seine Verbindungsfähigkeit mit Jod. Im Gegensatz dazu konnte bei gleichen Versuchsbedingungen eine derartige, deutlich wahrnehmbare Reaktion zwischen Selen und Jod nicht beobachtet werden.

[1]) Ztschr. anorg. Chem. **31** (1902).

Ebullioskopische Bestimmungen von kristall. Tellur (Merck) in Jod.

K = 105. M = $Te_2$ = 255,2.

| Versuchs-serie 34 | Freies Jod g | g Te Einzel-mengen addiert | Te in 100 g Jod | Erhöhung | Gef. Konstante ber. $Te_2$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 49,61 | 0,0987 | 0,199 | 0,112 | 143 | 187 |
| „ | 49,21 | 0,1980 | 0,412 | 0,222 | 141 | 190 |
| „ | 48,82 | 0,2974 | 0,609 | 0,343 | 143 | 186 |
| „ | 48,34 | 0,4160 | 0,861 | 0,487 | 144 | 185 |
| „ | 47,90 | 0,5284 | 1,103 | 0,619 | 143 | 187 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 143

Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts für $Te_2$ = 187.

Zur Kontrolle wurde schließlich noch ein ebullioskopischer Versuch mit reinstem kristallinischen Tellur (Kahlbaum) ausgeführt.

Ebullioskopische Bestimmung von kristall. Tellur (Kahlbaum) in Jod.

K = 105. M = $Te_2$ = 255,2.

| Versuchs-serie 35 | Freies Jod g | g Te Einzel-mengen addiert | Te in 100 g Jod | Erhöhung | Gef. Konstante ber. $Te_2$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 49,55 | 0,1142 | 0,230 | 0,130 | 144 | 186 |
| „ | 49,05 | 0,2374 | 0,484 | 0,296 | 156 | 172 |
| „ | 48,69 | 0,3296 | 0,677 | 0,415 | 156 | 171 |
| „ | 48,24 | 0,4426 | 0,917 | 0,540 | 150 | 178 |
| „ | 47,77 | 0,5609 | 1,174 | 0,662 | 144 | 186 |
| „ | 47,40 | 0,6577 | 1,39 | 0,764 | 140 | 191 |
| „ | 47,11 | 0,7515 | 1,63 | 0,854 | 137 | 196 |
| „ | 46,67 | 0,8403 | 1,80 | 0,935 | 133 | 202 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 145

Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts für $Te_2$ = 185.

Wenn wir die Konstanten dieses Versuchs mit den Ergebnissen der vorhergehenden ebullioskopischen Bestimmungen vergleichen, so kommen wir zu nachstehenden, übereinstimmenden Resultaten:

Mittelwerte der gefundenen ebullioskopischen Konstanten.

1) Bestimmt mit aus amorphem in den kristallinischen Zustand überführten Tellur (Merck) = 150.

2) Bestimmt mit kristallinischem Tellur (Merck) = 143.

3) Bestimmt mit kristallinischem Tellur (Kahlbaum) = 145.

Die Bestimmungen des Tellurs in gefrierendem und siedendem Jod zeigen, daß sich bei kryoskopischen Versuchen das Tellur annähernd wie das Selen verhält. Mit zunehmender Konzentration wird die Konstante kleiner, das Molekulargewicht größer. In sehr konzentrierten Lösungen dürften Molekularwerte gleich $Te_2$ erhalten werden. Im Gegensatz zum Selen, das auch bei den ebullioskopischen Versuchen ein gleiches Verhalten aufweist, bleibt in siedendem Jod die Molekulargröße des Tellurs selbst bis zu einer Konzentration von annähernd zwei Prozent — wie die Versuchsserie 35 zeigt — konstant. Aus den Durchschnittswerten der gefundenen Konstanten würde sich dieselbe auf 183 berechnen.

Anschließend an die Farbreaktionen zwischen Selen und Jod in Schwefelkohlenstoff und einigen andern Lösungsmitteln wurden diese Versuche auch mit Tellur ausgeführt. Zur Anwendung kam die fein gepulverte, durch Reduktion im Wasserstoffstrom kristallinisch erhaltene Modifikation des Tellurs. Hierbei zeigten sich die Farbenänderungen noch auffallender als beim Selen. Gab man nämlich zu einer Jod-Schwefelkohlenstofflösung Tellur hinzu und schüttelte das Gemisch kräftig, so ging schon in der Kälte die rotviolette Farbe der Lösung in smaragdgrün über. Die abfiltrierte und ein-

gedampfte, grüne Lösung hinterließ einen Rückstand von grauweißem Pulver, in welchem Tellur und Jod qualitativ nachgewiesen wurden. Wiederum in Schwefelkohlenstoff aufgenommen, löste sich der grauweiße Rückstand mit grüner Farbe. Die smaragdgrüne Lösung erlitt weder durch Erhitzen, noch bei tagelangem Stehen eine Veränderung.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die kristallinische Modifikation des Tellurs, die auch bei längerem Sieden in Schwefelkohlenstoff völlig unlöslich war, aus einer Jod-Schwefelkohlenstofflösung das Jod entzieht und als Tellurjodverbindung mit grüner Farbe in Lösung geht. Auch bei den entsprechenden Reaktionen mit Selen wurde die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Selenmodifikation allein durch die Anwesenheit von Jod in nicht unbeträchtlichen Mengen gelöst.

Aus Tetrachlorkohlenstoff und aus Petroläther wurde das gelöste Jod durch Schütteln mit Tellur bereits in der Kälte herausgenommen. Man erhielt eine wasserklare Flüssigkeit, in der weder Jod, noch Tellur durch Reaktion nachzuweisen war. Auch in einer Jod-Ligroinlösung wurde durch Tellur nach längerem Kochen eine Entfärbung hervorgerufen. Dagegen gab eine Jod-Benzollösung mit Tellur nach langsamem Entfärben eine grüne Lösung, die abfiltriert und eingedampft einen grauweißen Rückstand hinterließ, der in Schwefelkohlenstoff wiederum mit grüner Farbe gelöst wurde. Jedoch war der grüne Farbenton in Benzol nur in konzentrierter Lösung deutlich sichtbar und verschwand bei längerem Stehen.

Bei diesen Farbreaktionen, die sich durch Einfachheit in der Ausführung auszeichnen und infolgedessen leicht reproduzierbar sind, muß man darauf achten, ein oxydfreies Tellur zu verwenden. Am besten eignet sich die in Anbetracht der leichten Oxydationsfähigkeit frisch gepulverte, kristallinische Modifikation. Das reichlich Oxyd enthaltende amorphe Tellur — vgl. Versuchsserien 29 und 30 — gab infolge seiner

geringen Reaktionsfähigkeit zum Jod eine kaum bemerkbare Grünfärbung in Jod-Schwefelkohlenstoff.

In gleicher Weise, wie beim Selen, wurden auch von Tellur und Jod Schmelzgemische im Verhältnis der Verbindung $TeJ_2$ hergestellt. Aus denselben ließ sich durch Extraktionsmittel, siedender Schwefelkohlenstoff und Petroläther, das Jod nicht entfernen. Berzelius[1]) gibt an, daß Wasser keinen Einfluß auf Tellurjodid $TeJ_2$ besitzt. Es zeigte sich jedoch, daß auch diese Verbindung mit Wasser unter Druck reagiert. Die Zersetzung war jedoch unter den gegebenen Bedingungen keine vollkommene. Eine quantitative Bestimmung ergab folgende Zahlen:

0,4552 $TeJ_2$ wurden im Bombenrohr 4 Stunden lang auf 250° erhitzt.

Gefundenes AgJ 0,3546 = 0,1916 J
berechnete Jodmenge = 0,3030 J
Differenz — 0,1114

Der Rückstand bestand aus Tellur, Telluroxyd und unzersetztem Jod.

### Phosphor in Jod.

Frisch bezogener, amorpher Phosphor wurde mit destilliertem Wasser, Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen und im Kohlensäurestrom getrocknet. Zu den Versuchen wurde er direkt als Pulver mittels einer langen Glasröhre in den Apparat eingeführt. Sowohl Gefrier- wie Siedepunktsbestimmungen wurden in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt, indem man ständig während der Versuche durch den Apparat einen langsamen, trocknen $CO_2$-Strom über das flüssige Jod schickte. Bei den kryoskopischen Versuchen machte sich beim Einschütten des Phosphors in Jod eine

[1]) Dammer, Handbuch d. anorg. Chemie I, 728.

exotherme Reaktion durch Ansteigen des eingestellten Quecksilberfadens bemerkbar. Unter Annahme der Bildung von $PJ_3$ erhielt man folgende Zahlen:

Kryoskopische
Bestimmungen von amorphem Phosphor in Jod.

$K = 204$. $M = P_1 = 31$.

| Versuchs-Serie 36 | Freies Jod | g P Einzelmengen addiert | P in 100 g Jod | Erniedrigung | Gefund. Konstante ber. $P_1$ | Gef. Mol.-gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 48,75 | 0,1015 | 0,208 | 1,315 | 196 | 32,3 |
| „ | 47,85 | 0,1751 | 0,366 | 2,305 | 195 | 32,4. |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 195,5
Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts für $P_1$ = 32,35

Infolge der großen Erniedrigungen konnten in einer Versuchsreihe nur zwei Bestimmungen ausgeführt werden.

Ebullioskopische
Bestimmungen von amorphem Phosphor in Jod.

$K = 105$. $M = P = 31$.

| Versuchs-Serie 37 | Freies Jod in g | g P Einzelmengen addiert | P in 100 g Jod | Erhöhung | Gefund. Konstante ber. $P_1$ | Gef. Mol.-gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 49,5 | 0,0420 | 0,085 | 0,270 | 98,6 | 33,1 |
| „ | 49,0 | 0,0820 | 0,167 | 0,565 | 105 | 31 |
| „ | 48,3 | 0,1400 | 0,290 | 0,925 | 99 | 32,9 |
| „ | 47,8 | 0,1800 | 0,377 | 1,216 | 100 | 32,6. |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 100,6
Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts für $P_1$ = 32,4

Aus den Durchschnittswerten der erhaltenen Konstanten berechnet sich das Molekulargewicht für $PJ_3$ (ber. = 412) sowohl in gefrierendem, wie auch in siedendem Jod als der Wert 430; der amorphe Phosphor ist demnach in beiden

einatomig. Für seine Verbindungsfähigkeit mit Jod spricht erstens die exotherme Reaktion bei der kryoskopischen Bestimmung und zweitens die Fähigkeit, beim Schütteln mit einer Jod-Schwefelkohlenstofflösung aus derselben das Jod fast völlig herauszunehmen (vgl. Tellur S. 82).

### Phosphoniumjodid in Jod.

Anschließend an die Bestimmungen des Phosphors in Jod wurde der Versuch gemacht, die Erniedrigung des Phosphoniumjodids $PH_4J$ in gefrierendem Jod zu bestimmen. Die Versuche wurden, wie beim Phosphor, in einem mit $CO_2$ angefüllten Apparat ausgeführt. Zur Anwendung kam ein sehr reines, von Kahlbaum bezogenes Präparat, das wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften direkt aus einer langen, gut verschließbaren Röhre ausgewogen wurde. Sobald das Phosphoniumjodid mit dem geschmolzenen Jod in Berührung kam, trat unter lautem Zischen eine außerordentlich heftige Reaktion auf, bei der große Mengen Jodwasserstoff verflüchtigt wurden. Es fand hier augenscheinlich eine Umsetzung zwischen Phosphorwasserstoff und Jod zu Jodphosphor und Jodwasserstoff statt, wie sie bereits von A. W. Hoffmann[1]) und von Thomson[2]) beobachtet worden ist. Die Bestimmung mußte infolge der stürmisch verlaufenden Reaktion abgebrochen werden.

### Ammoniumjodid in Jod.

Mit Ammoniumjodid, $NH_4J$, wurden nur zwei Erniedrigungen in gefrierendem Jod bestimmt, da sich bereits nach dem zweiten Substanzeinwurf ein Geruch nach Ammoniak im Apparat bemerkbar machte. Literaturvermerke über das Verhalten von Ammoniumjodid in Jod konnten nicht gefunden werden.

---

[1]) Annalen **103**, 355 (1857).
[2]) Gmelin Krauts I, 3, 70.

Mit reinem, wasserfreien Ammoniumjodid erhielt man folgende Werte:

Kryoskopische Bestimmungen von Ammoniumjodid in Jod.

$K = 204$. $M = NH_4J = 145$.

| Versuchsserie 38 | freies Jod g | g $NH_4J$ Einzelmengen addiert | $NH_4J$ in 100 g Jod | Erniedrigung | Gef. Konstante ber. $(NH_4J)_1$ | Gef. Mol.Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,1327 | 0,266 | 0,297 | 162 | 183 |
| „ | 50 | 0,2629 | 0,526 | 0,539 | 148 | 199 |

Die Resultate können natürlich angesichts des Ammoniakverlustes auf Zuverlässigkeit kaum großen Anspruch erheben. Die erhaltenen Molekulargewichte betragen das 1,26—1,37fache des Normalwertes.

**Kalium in Jod.**

Infolge der Explosionsgefahr beim Zusammenbringen von metallischem Kalium mit Jod wurden die Bestimmungen in Jod mit Kaliumjodid KJ ausgeführt.

Timmermans[1]) fand bei der kryoskopischen Bestimmung von Kaliumjodid in Jod mit der höheren Konstante 253,5 für KJ (ber. 166) Molekulargewichte von 212 ansteigend bis 279. Er erklärte dieses abweichende Verhalten, das er auch beim Quecksilberjodid beobachtet zu haben glaubte, in beiden Fällen einerseits durch eine teilweise Polymerisation des gelösten Salzes, andererseits durch Entstehung labiler Perjodide — wie $KJ_3$ und $KJ_5$ — die man schon isoliert hat.

Bei der Nachprüfung des kryoskopischen Versuchs erhielt man folgende Zahlen:

[1]) a. a. O.

Kryoskopische
Bestimmungen von Kaliumjodid in Jod.

K = 204. M = KJ = 166.

| Versuchs-serie 40 | Freies Jod g | g KJ Einzel-mengen addiert | KJ in 100 g Jod | Erniedrigung | Gef. Konstante ber. $(KJ)_1$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,0791 | 0,158 | 0,110 | 115 | 293 |
| „ | 50 | 0,1705 | 0,341 | 0,233 | 113 | 299 |
| „ | 50 | 0,2305 | 0,461 | 0,333 | 122 | 282 |
| „ | 50 | 0,3358 | 0,672 | 0,510 | 126 | 269 |
| „ | 50 | 0,4454 | 0,891 | 0,685 | 128 | 265 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 121
Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts für KJ = 281,6.

In siedendem Jod erhielt man mit Kaliumjodid folgende Werte:

Ebullioskopische
Bestimmungen von Kaliumjodid in Jod.

K = 105. M = KJ = 166.

| Versuchs-serie 41 | Freies Jod in g | g KJ Einzelmengen addiert | KJ in 100 g Jod | Erhöhung | Gefund. Konstante ber. $(KJ)_1$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,1060 | 0,212 | 0,105 | 82,2 | 212 |
| „ | 50 | 0,1863 | 0,372 | 0,190 | 84,8 | 206 |
| „ | 50 | 0,2909 | 0,580 | 0,285 | 81,6 | 214 |
| „ | 50 | 0,3707 | 0,741 | 0,362 | 81,1 | 215 |
| „ | 50 | 0,4663 | 0,933 | 0,447 | 79,5 | 219 |
| „ | 50 | 0,5555 | 1,11 | 0,525 | 78,5 | 222 |

Mittelwert der gefund. Konstante = 81.
Mittelwert des gefund. Mol.-Gew. für KJ = 215.

Aus den gefundenen Mittelwerten der Konstanten berechnet sich der Molekularwert für Kaliumjodid (ber. = 166) in gefrierendem Jod gleich 281,6 in siedendem gleich 215. Der Grund dieser Abweichungen kann entweder — wie auch Timmermans annimmt — auf Bildung labiler Perjodide beruhen, oder hängt mit einer teilweisen Assoziation des gelösten Stoffes zusammen. Timmermans hat auch Leitfähigkeitsmessungen von Kaliumjodidlösungen in Jod ausgeführt und dabei nur eine geringe Leitfähigkeit konstatieren können. Er steht mit seinen Beobachtungen in Widerspruch mit den zu gleicher Zeit veröffentlichten Angaben von Levis u. Wheeler,[1]) welche behaupten, daß Kaliumjodid in flüssigem Jod sehr gut leitet.

In Anbetracht der abweichenden Werte des Kaliums in Jod erschien es wünschenswert, das Verhalten der dem Kalium nahverwandten Elemente Rubidium und Caesium in Jod festzustellen.

### Rubidium in Jod.

Das metallische Rubidium ist mit Jod sehr reaktionsfähig; es verbrennt nach Bunsen im Joddampfe mit lebhafter Lichtentwicklung.

Für die Bestimmungen kam es als Rubidiumjodid RbJ zur Anwendung. Dasselbe war ein von Kahlbaum frisch bezogenes Präparat, welches in Anbetracht seiner hygroskopischen Eigenschaften vor dem Gebrauch im Wasserstoffstrome bei 120—130° getrocknet und darauf über Phosphorpentoxyd im Exsikkator aufbewahrt wurde. In gut verschließbaren Gläschen wurden dann die Kristalle schnell abgewogen und beim Versuch direkt eingeschüttet.

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **56**, 179 (1906 II).

Kryoskopische
Bestimmungen von Rubidiumjodid in Jod.

K = 204. M = RbJ = 212,5.

| Versuchs-serie 42 | Freies Jod g | g RbJ Einzelmengen addiert | RbJ in 100 g Jod | Er-niedrigung | Gefund. Konstante ber. $(RbJ)_1$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,1536 | 0,307 | 0,207 | 143 | 303 |
| „ | 50 | 0,2942 | 0,588 | 0,387 | 140 | 310 |
| „ | 50 | 0,4047 | 0,809 | 0,528 | 139 | 313 |
| „ | 50 | 0,5209 | 1,042 | 0,676 | 138 | 314 |
| „ | 50 | 0,6181 | 1,236 | 0,813 | 140 | 310 |

Mittelwert der gefundenenen Konstante = 140
Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts für RbJ 310

Ebullioskopische
Bestimmungen von Rubidiumjodid in Jod.

K = 105. M = RbJ = 212,5.

| Versuchs-serie 43 | Freies Jod g | g RbJ Einzelmengen addiert | RbJ in 100 g Jod | Erhöhung | Gefund. Konstante ber. $(RbJ)_1$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,1836 | 0,367 | 0,159 | 92 | 244 |
| „ | 50 | 0,3614 | 0,723 | 0,284 | 83,5 | 267 |
| „ | 50 | 0,4594 | 0,919 | 0,343 | 79,3 | 281 |
| „ | 50 | 0,6098 | 1,22 | 0,435 | 75,8 | 294 |
| „ | 50 | 0,7745 | 1,55 | 0,536 | 73,5 | 304 |
| „ | 50 | 0,9017 | 1,80 | 0,616 | 72,7 | 307 |

Die mit Rubidiumjodid bestimmten Konstanten zeigen die gleiche Abweichung wie die mit Kaliumjodid erhaltenen und stimmen im ebullioskopischen Versuche vollkommen, im kryoskopischen annähernd mit den erhaltenen Mittelwerten

der Kaliumjodidbestimmungen überein. Die durchschnittlichen Molekularwerte für RbJ (ber. = 212,5) berechnen sich in gefrierendem Jod gleich 310. Bei den ebullioskopischen Bestimmungen ist mit zunehmender Konzentration ein Ansteigen des Molekulargewichts von 242,5 bis 307 zu beobachten, was bei den Kaliumjodidbestimmungen nicht der Fall war.

### Cäsium in Jod.

Das Cäsiumjodid CsJ (Kahlbaum) wurde gleichfalls wegen seiner stark hygroskopischen Eigenschaften bei gleicher Temperatur wie das Rubidiumjodid im Wasserstoffstrome getrocknet und über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Eine Probe des wasserfreien Salzes zeigte, im Glührörchen erhitzt, ein gleichmäßiges Zusammenschmelzen der Kristalle ohne die geringsten Spuren eines feuchten Beschlages an den Wänden des Glases. Man erhielt damit in gefrierendem und siedendem Jod nachstehende Werte:

Kryoskopische Bestimmungen von Cäsiumjodid in Jod.

K = 204. M = CsJ = 259,9.

| Versuchsserie 44 | freies Jod g | g CsJ Einzelmengen addiert | CsJ in 100 g Jod | Erniedrigung | Gef. Konstante ber. $(CsJ)_1$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,2000 | 0,400 | 0,215 | 140 | 380 |
| „ | 50 | 0,3210 | 0,642 | 0,351 | 142 | 373 |
| „ | 50 | 0,4641 | 0,928 | 0,501 | 140 | 378 |
| „ | 50 | 0,5647 | 1,129 | 0,612 | 141 | 376 |
| „ | 50 | 0,8091 | 1,618 | 0,882 | 142 | 374 |

Mittelwert der gefundenen Konstante = 141.
Mittelwert des gefundenen Molekulargewichts für CsJ = 376.

Ebullioskopische Bestimmungen von Cäsiumjodid in Jod.

K = 105. M = CsJ = 259,9.

| Versuchs-serie 45 | Freies Jod g | g CsJ Einzel-mengen addiert | CsJ in 100 g Jod | Erhöhung | Gef. Konstante ber. $(CsJ)_1$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,1340 | 0,268 | 0,112 | 109 | 251 |
| „ | 50 | 0,2280 | 0,456 | 0,181 | 103 | 265 |
| „ | 50 | 0,3270 | 0,654 | 0,240 | 97,6 | 286 |
| „ | 50 | 0,5089 | 1,018 | 0,350 | 89,4 | 305 |
| „ | 50 | 0,7452 | 1,490 | 0,469 | 81,8 | 334 |

Auch die mit Cäsiumjodid erhaltenen Werte stimmen mit denen des Kalium- und Rubidiumjodids überein. Die im Durchschnitt berechneten Molekularwerte für CsJ (ber. = 259,9) sind in flüssigem Jod gleich 376. Auch Cäsiumjodid zeigt, wie Rubidiumjodid, in siedendem Jod ein ansteigendes Molekulargewicht von 251—334, das auf Assoziation des gelösten Stoffes schließen läßt. Die ersten drei Erhöhungen geben Werte, die der Formel CsJ entsprechen.

### Natrium in Jod.

Endlich wurde auch noch das Verhalten von Natrium und Lithium in Jod studiert.

Zur Anwendung kam reines Natriumjodid $NaJ + 4H_2O$ (Kahlbaum), das im Wasserstoffstrome völlig entwässert wurde. Im Glühröhrchen gab eine Probe des trocknen Salzes keine Feuchtigkeitsspuren ab, seine konzentrierte wässrige Lösung wurde durch Phenolphtalein nicht gerötet. Man erhielt mit ihm in gefrierendem Jod folgende Werte:

Kryoskopische
Bestimmungen von Natriumjodid in Jod.
K = 204. M = NaJ = 150.

| Versuchs-serie 46 | Freies Jod g | g NaJ Einzelmengen addiert | NaJ in 100 g Jod | Er-niedrigung | Gefund. Konstante ber. $(NaJ)_1$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,0543 | 0,109 | 0,050 | 68,8 | 445 |
| „ | 50 | 0,1327 | 0,265 | 0,085 | 48,1 | 636 |
| „ | 50 | 0,2021 | 0,404 | 0,111 | 41,2 | 742 |
| „ | 50 | 0,2839 | 0,568 | 0,132 | 34,9 | 878 |

Die in gefrierendem Jod mit Natriumjodid gefundenen Konstanten weichen erheblich von den mit Kaliumjodid erhaltenen Werten ab. Das Ansteigen des Molekulargewichts von 445–878 deutet auch hier auf Assoziationserscheinungen. In siedendem Jod waren die erhaltenen Erhöhungen zu klein, um mit Sicherheit, in Anbetracht der Beeinflussung durch Druckschwankungen, auf das Molekulargewicht des Natriumjodids schließen zu können.

**Lithium in Jod.**

Das Lithiumjodid $LiJ + 3H_2O$ wurde gleich dem Jodnatrium im Wasserstoffstrome völlig entwässert. Die außerordentlich stark hygroskopischen Eigenschaften des wasserfreien Salzes erforderten ein sehr schnelles Abwiegen und Einschließen in gut verschließbare Röhren.

Kryoskopische Bestimmungen von Lithiumjodid in Jod.
K = 204. M = LiJ = 134.

| Versuchs-serie 47 | Freies Jod g | g Li Einzel-mengen addiert | Li in 100 g Jod | Erniedrigung | Gef. Konstante ber. $(LiJ)_1$ | Gef. Mol.-Gew. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| „ | 50 | 0,1333 | 0,267 | 0,131 | 65,8 | 416 |
| „ | 59 | 0,2561 | 0,512 | 0,213 | 55,7 | 490 |
| „ | 50 | 0,3425 | 0,685 | 0,253 | 49,5 | 552 |
| „ | 50 | 0,5226 | 1,045 | 0,314 | 40,3 | 679 |

Die mit Lithiumjodid erhaltenen Resultate zeigen eine große Übereinstimmung mit denen des Natriumjodids. In gefrierendem Jod besitzt das Lithiumjodid ebenfalls deutliche Assoziationserscheinungen, bei den ebullioskopischen Versuchen wurden, wie beim Natriumjodid, nur geringe Erhöhungen, die keine Schlußfolgerungen zuließen, konstatiert.

### In Jod unlösliche Elemente.

Die Metalle Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Chrom, Mangan, Nickel gaben weder in gefrierendem Jod Erniedrigungen, noch in siedendem Jod Erhöhungen. Ebenso verhielten sich die Erdalkalien Calcium, Baryum und Strontium, die in Form von wasserfreien Jodiden zur Anwendung kamen. Auch metallisches Magnesium reagierte mit Jod nicht und war gleich dem wasserfreien Magnesiumjodid sowohl in gefrierendem, wie in siedendem Jod unlöslich.

## Zusammenfassung:

1. Es hat sich gezeigt, daß sowohl gefrierendes, wie auch siedendes Jod ein für Molekulargewichtsbestimmungen sehr geeignetes Lösungsmittel ist. Es ermöglicht die Bestimmung einer großen Anzahl von Elementen, nach der ebullioskopischen Methode sogar des metallischen Eisens und Wismuts.

2. Die Konstante des gefrierenden Jods, die Timmermans gleich 253,5 fand, wurde durch Bestimmungen mit met. Zinn, Zinntetrajodid, met. Arsen, met. Antimon, Quecksilberjodid und Jodoform nachgeprüft und ergab als Mittel die Zahl 204. Dieselbe erfährt durch die Formel von van't Hoff eine Bestätigung, wenn man für die Schmelzwärme die Differenz der von Dewar bestimmten Verdampfungswärme des festen und flüssigen Jods setzt.

3. Die Konstante des siedenden Jods wurde gleich 105 ermittelt. Zur Bestimmung dienten met. Zinn, Zinntetrajodid, met. Antimon und met. Wismut. Sie wird gleichfalls durch theoretische Ableitungen aus den Formeln von Beckmann-Arrhenius und Trouton-Schiff bestätigt.

4. Die zur Konstantenermittelung dienenden Elemente:
Arsen und Quecksilberjodid in gefrierendem Jod,
Wismut in siedendem Jod und
Zinn und Antimon in gefrierendem und in siedendem Jod enthalten sämtlich nur ein Atom Metall im Molekül. Auch Jodoform hat in gefrierendem Jod ein der Formel $CHJ_3$ entsprechendes Molekulargewicht.

5. Unter Zugrundelegung der erhaltenen Konstanten fand man sowohl nach der kryoskopischen, wie ebullioskopischen Methode für Aluminium in Jod die Molekularformel $Al_2J_6$, eine Bestätigung der von Beckmann in Brom erhaltenen Werte $Al_2Br_6$.

6. Wie schon oben erwähnt, erwies sich das siedende Jod auch für metallisches Eisen als geeignetes Lösungsmittel, man erhielt ein der Formel $Fe_2J_6$ entsprechendes Molekulargewicht. Es ist durch diese Bestimmung das erste Mal gezeigt worden, daß, entsprechend den Dampfdichten in der Nähe des Siedepunkts, auch in Lösungen bei geeignetem Lösungsmittel Verbindungen mit den Doppelmolekülen Eisen existieren können.

7. Für Schwefel fand man in gefrierendem und siedendem Jod große der Formel $S_8$ entsprechende Moleküle. Auch mit plastischem Schwefel erhielt man gleiche Werte. Es ist anzunehmen, daß Schwefel mit Jod keine Verbindung eingeht.

8. Selen zeigt sowohl in gefrierendem, wie in siedendem Jod eine Aufspaltung der großen $Se_8$-Moleküle — die von Beckmann in Methylenjodid und in Phosphor erhalten wurden — wodurch in konzentrierteren Lösungen Werte von $Se_2$, in verdünnteren noch niedrigere erhalten werden. Die in gefrierendem Jod erhaltenen Molekulargewichte stimmen mit denen in siedendem Jod überein.

9. Daß diese Aufspaltung nicht durch die höhere Temperatur des Lösungsmittels, sondern durch eine Funktion des Jods bedingt wird, zeigen kryoskopische Bestimmungen von Selen in Anthrachinon (Schmp. 277°), sowie ebullioskopische in Diphenyl (Sdp. 255°). In beiden Lösungsmitteln erhält man große Molekulargewichte gleich $Se_8$.

10. Um Selenbestimmungen in Anthrachinon und Diphenyl exakt ausführen zu können, mußten zur Einhaltung konstanter Außentemperaturen elektrische Öfen verwendet werden. Dieselben ermöglichten die Außentemperatur stundenlang auf zehntel Grade konstant zu halten.

11. Die kryoskopische Konstante des Anthrachinons wurde mit Benzil gleich 148, die ebullioskopische Konstante des Diphenyls ebenfalls mit Benzil gleich 59,3 bestimmt. Auch Schwefel besaß in beiden Lösungsmitteln große $S_8$-Moleküle.

12. Farbreaktionen in Jod-Schwefelkohlenstofflösungen zeigen, daß die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Selenmodifikation die violette Grundfarbe der Jodlösung in einen braunen Farbenton verwandelt, wohingegen sich Schwefel völlig indifferent verhält. Ein gleiches, unterschiedliches Verhalten besitzen Selen und Schwefel gegen Lösungen von Jod in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Da Beckmann gezeigt hat, daß die violetten Jodlösungen freies Jod, die braunen dagegen Jod in Verbindung mit dem Lösungsmittel enthalten, kann die hervorgerufene Farbenänderung umgekehrt zum Beweise dienen, daß das Jod mit dem zweiten, zugesetzten Körper, dem Selen, in Bindung tritt. Es dürfte dies ein weiterer Hinweis auf die Verbindungsfähigkeit zwischen Selen und Jod sein.

13. Schmelzgemischen von Selen und Jod in verschiedener quantitativer Zusammensetzung ($Se_2J_2$, $SeJ_4$, $SeJ_6$) kann durch siedende Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff und Petroläther, das Jod nur teilweise entzogen werden, es bleiben stets etwa 10% Jod an Selen gebunden. Die extrahierte Schmelze zersetzt sich bei 4stündigem Erhitzen auf 250° im Bombenrohr in der Weise, daß sämtliches Jod als Jodwasserstoff in Lösung geht und außerdem selenige Säure gebildet wird; die wasserklare Lösung reagiert stark sauer. Dagegen zeigt Selen, dem 10% freies Jod zugegeben ist, unter gleichen Bedingungen mit Wasser ein unterschiedliches Verhalten, es resultiert eine schwach saure, durch freies Jod gelb gefärbte Lösung, in der nur geringe Mengen Jodwasserstoff und selenige Säure nachzuweisen sind.

Aus Schmelzgemischen von Schwefel und Jod wird durch Methylalkohol alles Jod entzogen.

14. Obgleich Pellini und Pedrina bei der Bestimmung der vollständigen Schmelzkurve von Selen und Jod kein Anzeichen für eine Verbindung fanden, genügen die in dieser Arbeit erbrachten Beweise, um die Verbindung zwischen Selen und Jod, gegen die Annahme der obigen Verfasser, behaupten zu können. Unterstützt wird diese Ansicht durch die nachstehenden Versuchsergebnisse mit Tellur, das in seinem Verhalten zum Jod mit dem Selen eine große Übereinstimmung aufweist.

15. Da das frisch bezogene „reinste amorphe Tellur Merck" nach angestellten Untersuchungen ungefähr 60 % Oxyd enthielt, kam nur die vorher im Wasserstoffstrom reduzierte, kristallinische Tellurmodifikation für die Bestimmungen zur Anwendung. Mit derselben erhielt man in gefrierendem und in siedendem Jod, wie beim Selen, kleine Molekularwerte zwischen $Te_1$ und $Te_2$, die in gefrierendem Jod mit zunehmender Konzentration größer wurden, in siedendem jedoch konstant bleiben.

16. Aus Jod-Tetrachlorkohlenstoff und Jod-Petroläther wurde durch fein zerriebenes Tellur schon in der Kälte alles Jod entzogen. Die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Tellurmodifikation reagierte mit einer Jod-Schwefelkohlenstofflösung derartig, daß Tellur teilweise in Lösung ging, und dabei die violette Jodlösung einen Farbenumschlag in smaragdgrün erfuhr.

17. Es wurde beobachtet, daß fein zerriebenes Tellur beim Zusammenbringen mit geschmolzenem Jod unter Zischen eine stark exotherme Reaktion auslöst, woraus sich mit Sicherheit auf eine Verbindung zwischen den beiden Elementen schließen läßt.

18. Für Phosphor wurde sowohl in gefrierendem wie in siedendem Jod Molekularwerte gleich $P_1$ erhalten. Phosphoniumjodid rief in gefrierendem Jod eine heftige Reaktion hervor, kam infolgedessen für eine Bestimmung nicht in Betracht, Auch Versuche mit Ammoniumjodid führten zu keinen zuverlässigen Resultaten.

19. Kryoskopische wie ebullioskopische Bestimmungen mit Kaliumjodid, Rubidiumjodid und Cäsiumjodid in Jod besitzen eine deutliche Übereinstimmung untereinander. Die erhaltenen Molekularwerte liegen sämtlich zwischen der einfachen und doppelten Molekularformel und zeigen in der Versuchsreihe keine Neigung zur Assoziation, die Timmermans beim Kaliumjodid in gefrierendem Jod beobachtet zu haben glaubt. Nur die ebullioskopischen Bestimmungen von Rubidium- und Cäsiumjodid lassen mit zunehmender Konzentration ein Ansteigen des Molekulargewichts erkennen.

20. Natrium- und Lithiumjodid besaßen ein übereinstimmendes, von den Metallen der Kaliumgruppe sehr verschiedenes Verhalten in Jod. Sie zeigten in gefrierendem Jod starke Assoziationserscheinungen. Die in siedendem Jod erhaltenen Erhöhungen waren zu klein, um daraus Rückschlüsse auf den Molekularzustand dieser Elemente mit Sicherheit ziehen zu können.

21. Die Elemente Zink, Kadmium, Blei, Kupfer, Chrom, Mangan, Nickel, Calcium, Baryum, Strontium und Magnesium gaben, auch in Form von Jodiden angewandt, weder in gefrierendem Jod Erniedrigungen, noch in siedendem Erhöhungen.

## Anhang:

## Bestimmung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung von Quecksilberjodid.

Über Molekulargewichtsbestimmungen in Quecksilberbromid $HgBr_2$ und in Quecksilberjodid $HgJ_2$ sind zuerst von Beckmann und Junker[1]) Versuche ausgeführt worden. Dieselben haben experimentell festgestellt, daß sowohl dem Quecksilberbromür in -Bromidlösung, wie dem Quecksilberjodür in -Jodidlösung die Molekularformeln $Hg_2Br_2$ und $Hg_2J_2$ zukommen. Die kryoskopischen Konstanten wurden von ihnen mit Anthrachinon und Phenantrenchinon in gut übereinstimmenden Werten für Quecksilberbromid gleich 367, für Quecksilberjodid gleich 405 ermittelt. Mit diesen Konstanten erhielten sie bei der Bestimmung von -Bromür in -Bromid durchgängig, von -Jodür in -Jodid in konzentrierteren Lösungen Molekularwerte, die dem Doppelmolekül $Hg_2Br_2$ resp. $Hg_2J_2$ entsprachen. Auf eine größere Genauigkeit wurde jedoch bei ihren Bestimmungen — sie bedienten sich konzentrierter Schwefelsäure zur Erzielung konstanter Außentemperaturen — kein Gewicht gelegt.

Inzwischen veröffentlichte Guinchant[2]) ebenfalls eine Arbeit über kryoskopische Versuche in Quecksilberbromid und -Jodid.[2]) Seine in -Bromid erhaltenen Werte stimmen mit den von Beckmann und Junker ermittelten überein, beim -Jodid hat er in relativ hohen Konzentrationen gearbeitet (bis 9,27 $Hg_2J_2$ in 100 $HgJ_2$) und durch Extrapolation die

---

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **55**, 183 (1907).

[2]) Compt. rend. **145**, 68 (1907).

bedeutend höheren Konstanten 523 und 540 erhalten. Die Genauigkeit seiner gefundenen Zahlen wird dadurch, daß er sich nur eines in Grade geteilten Thermometers bedient hat, etwas beeinträchtigt.

Die Differenz in den von zwei Seiten erhaltenen Werten veranlaßten eine Nachprüfung unter Anstrebung größter Genauigkeit.

Vor allem erschien es notwendig, in Anbetracht des hohen Erstarrungspunktes des Quecksilberjodids 255°, eine genaueste Einhaltung der Konvergenztemperatur im Apparat zu ermöglichen. Zu diesem Zwecke wurden im Außenmantel konstante Temperaturen durch siedendes Chinolin, Sdp. 235°, und durch siedendes Eugenol, Sdp. 251°, erzeugt. Versuche mit Chinolin scheiterten an dem zu niedrigen Siedepunkte und an den damit verbundenen zu großen Abkühlungserscheinungen des erstarrenden Quecksilberjodids. Auch Eugenol erwies sich während der Versuchsdauer als ungeeignet, da es bei längerem Sieden den Siedepunkt, augenscheinlich infolge von Polymerisation, erhöhte. Man war infolgedessen gezwungen zur Erzielung einer konstanten Außentemperatur sich des auf Seite 60 beschriebenen elektrischen Ofens zu bedienen.

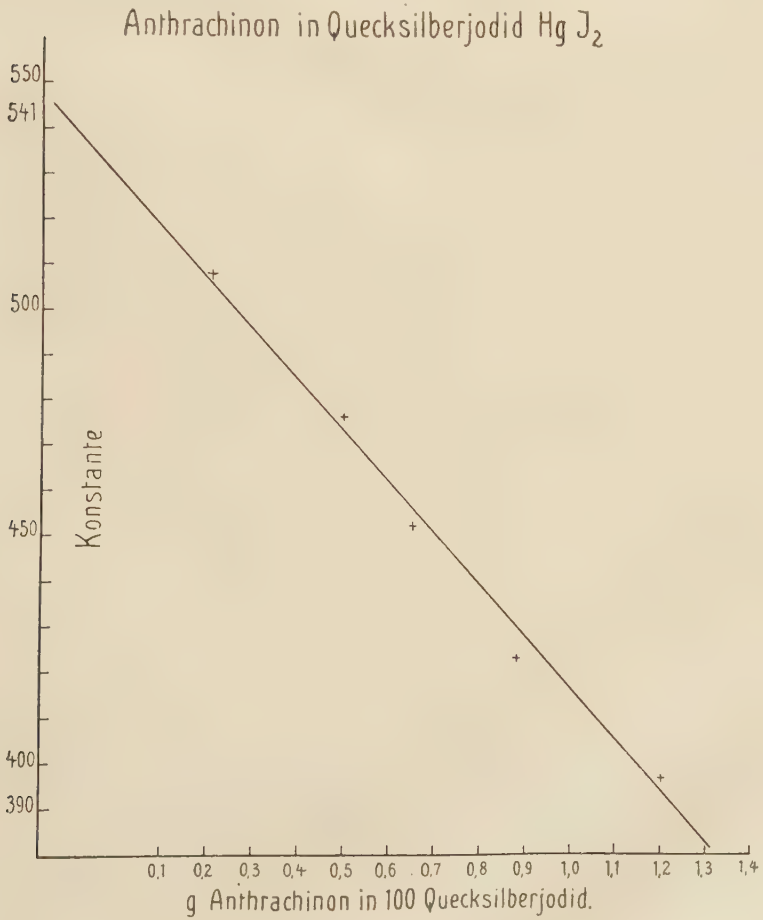
Bei der Ausführung der Bestimmungen kam ein Gefrierrohr zur Anwendung, dessen unterer Teil auf 16 cm verlängert war. Es wurde durch einen dreifach durchbohrten Korkstopfen verschlossen. In der mittleren Öffnung saß das Beckmann-Thermometer, in den seitlichen der Handrührer und ein zweites, in Grade geteiltes Thermometer, dessen Quecksilbergefäß nicht in das geschmolzene Quecksilberjodid tauchte, sondern sich einige cm über demselben befand. Es diente zur Ablesung der Konvergenztemperatur im Apparat.

Die Nachprüfung der Konstantenwerte mit Anthrachinon und Phenantrenchinon ergab folgende Zahlen:

## Kryoskopische Bestimmungen von Anthrachinon in Quecksilberjodid.

$M = C_{14}H_8O_2 = 208$; Fp. = 277°; Sp. 384°.

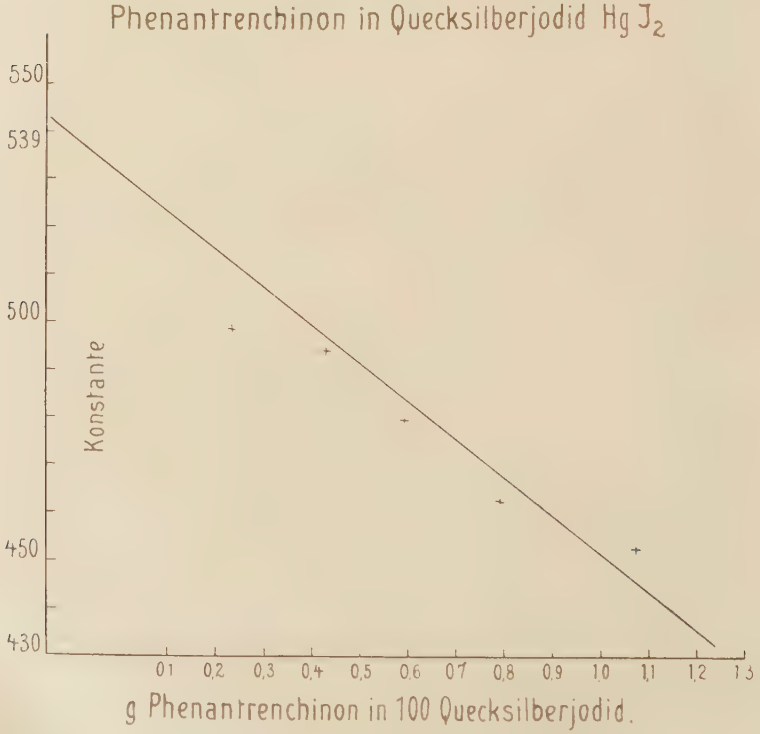
| Ampère | Thermometer im Eisenpulver | Thermometer im Apparat | Lösungsmittel g | g Substanz Einzelmengen addiert | Substanz in 100 g Lösungsmittel | Erniedrigung | Konstante |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,75 | 250,1° | 234,5° | 50,0 | 0,1062 | 0,21 | 0,519 | 508 |
| 0,73 | 250° | 234° | 50,0 | 0,2514 | 0,50 | 1,150 | 476 |
| 0,78 | 250° | 233,2° | 50,0 | 0,3247 | 0,65 | 1,412 | 452 |
| 0,79 | 249,8° | 233° | 50,0 | 0,4401 | 0,88 | 1,790 | 423 |
| 0,79 | 250,0° | 233° | 50,0 | 0,5801 | 1,16 | 2,210 | 396 |



Kryoskopische Bestimmungen von Phenantrenchinon in Quecksilberjodid.

$M = C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 = 208$; Fp. = 203°; Sp. über 361°.

| Ampère | Thermometer im Eisenpulver | Thermometer im Apparat | Lösungsmittel g | g Substanz Einzelmengen addiert | Substanz in 100 g Lösungsmittel | Erniedrigung | Konstante |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,74 | 249,5° | 230,0° | 50,0 | 0,1158 | 0,23 | 0,555 | 498,5 |
| 0,78 | 250,0° | 230,0° | 50,0 | 0,2164 | 0,43 | 1,029 | 494,5 |
| 0,78 | 250,0° | 230,0° | 50,0 | 0,2953 | 0,59 | 1,360 | 479 |
| 0,74 | 250,0° | 230,0° | 50,0 | 0,3995 | 0,79 | 1,775 | 462 |
| 0,78 | 250,2° | 229,5° | 50,0 | 0,5354 | 1,07 | 2,310 | 452 |

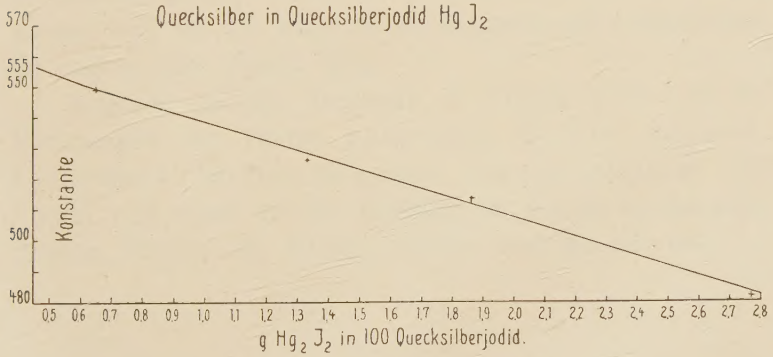


Durch Extrapolation der gefundenen Werte erhält man bei der Bestimmung mit Anthrachinon die Konstante 541, mit Phenantrenchinon die Konstante 539. Der Mittelwert 540 wurde als Konstante der Berechnung des Molekulargewichts bei der nachstehenden Bestimmung von metallischem Quecksilber in Quecksilberjodid zugrunde gelegt.

Kryoskopische Bestimmungen von metall. Quecksilber in Quecksilberjodid.

$M = Hg_2J_2 = 654.$

| Ampère | Thermometer im Eisenpulver | Thermometer im Apparat | Lösungsmittel g | g Hg Einzelmengen addiert | g Hg umgerechnet als $Hg_2J_2$ | $Hg_2J_2$ in 100 g $HgJ_2$ | Erniedrigung | Gef. Konstante | Gef. Molekulargewicht ber. mit K = 540 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,72 | 250° | 232,5° | 49,77 | 0,0997 | 0,326 | 0,655 | 0,550 | 549 | 643 |
| 0,72 | 250° | 232,5° | 49,54 | 0,2013 | 0,658 | 1,33 | 1,068 | 526 | 672 |
| 0,73 | 249,8° | 233° | 49,36 | 0,2807 | 0,918 | 1,86 | 1,460 | 513 | 687 |
| 0,73 | 250° | 233° | 49,05 | 0,4161 | 1,361 | 2,77 | 2,088 | 492 | 716 |




Die erhaltenen Molekulargrößen ergeben als Mitttelwert bei der Bestimmung bis zu einer Konzentration von 2,77% $Hg_2J_2$ in $HgJ_2$ die Zahl 679. Sie entsprechen demnach der

Formel $Hg_2J_2$ (ber. = 654) und stimmen mit den von Beckmann und Junker ermittelten Werten annähernd überein. In der Versuchsreihe zeigt sich eine Zunahme des Molekulargewichts und eine Abnahme der Konstante mit steigender Konzentration. Derartige Assoziationserscheinungen sind auch von Beckmann und Junker beobachtet worden.

## Lebenslauf.

Am 31. März 1883 wurde ich, Rudolf Hanslian, evangl.-luther. Konfession und anhaltischer Staatsangehörigkeit, als Sohn des Braumeisters Carl Hanslian in Johrensdorf (Mähren) geboren. Ich besuchte das Herzogl. Realgymnasium zu Bernburg a. S. (Anhalt) und verließ dasselbe mit der Reife für Obersekunda, um mich der Apothekerlaufbahn zuzuwenden. Die Lehrzeit absolvierte ich in Groß-Rosenburg a. S. und konditionierte nach bestandenem Gehilfenexamen in Heide (Holstein), Berlin, Basel und Freiburg i. Br. Meine Universitätsstudien begannen im Sommersemester 1906 in Erlangen, im darauffolgenden Wintersemester bezog ich die Universität Leipzig, der ich 7 Semester angehörte. Im Herbst 1907 bestand ich daselbst das Pharmazeutische Staatsexamen mit dem Prädikat „sehr gut“ und unterzog mich in demselben Semester mit Erfolg dem Verbandsexamen für anorganische, im darauffolgenden Semester für organische Chemie. Seit Januar 1910 bin ich zugleich als Assistent am Laboratorium für angewandte Chemie tätig.

Während meines Studiums in Leipzig hörte ich die Vorlesungen der Herren Beckmann, Boehm, Deussen, Lockemann, Pfeffer, Scheiber, Sieverts, Wiener und Zirkel und nahm an den Praktika der Herren Beckmann, Boehm, Hantzsch, Miehe, Pfeffer und Wiener teil.